

INFLUENCE DE QUELQUES CONTAMINANTS
SUR LE COMPORTEMENT CINÉTIQUE
DE NOUVEAUX COAGULANTS À BASE D'ALUMINIUM

par

Abderrazak BERRAK

Thèse présentée au Département de chimie en vue
de l'obtention du grade de docteur *ès sciences* (Ph. D.)

FACULTÉ DES SCIENCES
UNIVERSITÉ DE SHERBROOKE

Sherbrooke, Québec, Canada, décembre 1997.



National Library
of Canada

Acquisitions and
Bibliographic Services

395 Wellington Street
Ottawa ON K1A 0N4
Canada

Bibliothèque nationale
du Canada

Acquisitions et
services bibliographiques

395, rue Wellington
Ottawa ON K1A 0N4
Canada

Your file Votre référence

Our file Notre référence

The author has granted a non-exclusive licence allowing the National Library of Canada to reproduce, loan, distribute or sell copies of this thesis in microform, paper or electronic formats.

The author retains ownership of the copyright in this thesis. Neither the thesis nor substantial extracts from it may be printed or otherwise reproduced without the author's permission.

L'auteur a accordé une licence non exclusive permettant à la Bibliothèque nationale du Canada de reproduire, prêter, distribuer ou vendre des copies de cette thèse sous la forme de microfiche/film, de reproduction sur papier ou sur format électronique.

L'auteur conserve la propriété du droit d'auteur qui protège cette thèse. Ni la thèse ni des extraits substantiels de celle-ci ne doivent être imprimés ou autrement reproduits sans son autorisation.

0-612-35757-0

*À la mémoire de mes parents,
À ma femme Naïma,
À Asma et Mohamed-Chawky,
À tous ceux qui me sont chers*

SOMMAIRE

Les traitements physico-chimiques par coagulation-floculation représentent une technologie importante pour la purification de l'eau potable et des eaux usées. Pour améliorer l'efficacité de ces traitements, de nouveaux coagulants à base de sels d'aluminium partiellement hydrolysés ont été développés. L'objectif de ce travail est de comparer, avec l'alun, l'efficacité de ces produits de nouvelle conception pour l'élimination de la matière organique contenue dans l'eau. Un composé modèle, la lignosulfonate, a principalement été étudié. Nous avons également effectué une étude comparative de la cinétique de croissance des flocs de ces divers coagulants en présence de quelques sels inorganiques et de composés organiques couramment retrouvés dans l'eau.

Les coagulants étudiés en plus de l'alun sont le polyaluminium silico-sulfate (PASS), le chlorure d'aluminium partiellement neutralisé (PAC), un PAC contenant du sulfate (PACSO_4) et une série de PAC modifiés avec du silicate (PACSi) dont le rapport Si/Al varie de 0,02 à 0,08. La lignosulfonate choisie comme composé organique modèle a été fractionnée par ultrafiltration et caractérisée par analyses élémentaires et par plusieurs techniques physico-chimiques (UV, IR, RMN, ATG, ...).

Des essais de floculation ont été effectués dans diverses conditions expérimentales afin d'étudier les interactions entre la lignosulfonate et les espèces hydrolysées de l'aluminium générés à partir des divers coagulants. Nous avons d'abord effectué une série d'essais à divers pH en maintenant une concentration fixe de contaminant et en faisant varier la concentration des coagulants afin de comparer leur efficacité. Les quantités résiduelles d'aluminium et de lignosulfonate, de même que les potentiels zêta étaient mesurés au cours de ces essais. Par la suite, nous avons déterminé les isothermes d'adsorption de la

lignosulfonate et de ses fractions < 300 kD, < 10 kD et < 1 kD sur des floccs formés *in situ* à partir de l'alun du PASS et du PAC, et ceci, aux pH 7 et 5; les potentiels zêta des floccs étaient également mesurés au cours de ces essais. Nous avons également déterminé les isothermes d'adsorption de la lignosulfonate et de ses fractions sur des floccs préformés de l'alun et du PASS à deux pH, soit 7 et 5.

Ces essais ont montré que l'adsorption de la lignosulfonate est favorisée par l'abaissement du pH et défavorisée par la présence d'ions chlorures et silicates, ce qui peut être interprété en terme d'interaction de charges. De plus, il est montré que l'adsorption sur floccs formés *in situ* est de 15 à 20 fois plus élevée que sur floccs préformés, à cause de la meilleure accessibilité de la lignosulfonate aux sites d'adsorption.

Le second volet de ce travail visait à étudier la cinétique d'agrégation des divers coagulants et de préciser l'effet de contaminants inorganiques (nitrate, chlorure, phosphate) et organiques (acide humique, dodécylbenzène sulfonate, lignosulfonate) sur cette cinétique. Pour réaliser cette étude, nous avons développé une méthode de mesure utilisant un compteur Coulter et permettant de mesurer le nombre et la grosseur des floccs en fonction du temps. Les résultats de cette étude montrent que la grosseur des floccs est réduite en présence de sels inorganiques, alors qu'elle est augmentée en présence des contaminants organiques.

REMERCIEMENTS

C'est un plaisir pour moi de remercier les personnes qui ont contribué de près ou de loin à ce travail. Les nombreux étudiants qui se sont succédés dans le laboratoire m'ont été d'une aide précieuse aux différents stades de cette étude.

C'est à mon directeur de thèse, le Professeur Carmel Jolicoeur, que j'aimerais formuler mes plus vifs remerciements. Son ouverture d'esprit, associée à une rigueur scientifique peu commune, m'ont permis de bénéficier d'une direction de recherche qui est un exemple de ce que le milieu universitaire peut fournir de meilleur comme encadrement scientifique.

Depuis mon arrivée au laboratoire, j'ai eu le privilège de travailler avec madame Tô Thi Công. Pour sa disponibilité, son soutien moral, je tiens à exprimer ma sincère gratitude. Je ne pourrais passer sous silence son dévouement et sa patience pour me transmettre sa pertinente expertise dans les travaux de laboratoire.

J'aimerais remercier également Thuc Soan Nguyen pour sa contribution dans la caractérisation de la lignosulfonate. La rigueur de ses commentaires dans l'interprétation des spectres RMN, IR et des résultats d'analyse élémentaire a ajouté une dimension à cette thèse.

Pour les quelques discussions que j'ai eues avec Marc-André Simard, il a fait preuve de disponibilité et de rigueur scientifique. Qu'il trouve ici l'expression de mes remerciements et tout le respect qu'il mérite. Je tiens également à exprimer mes remerciements à Anita

Lemieux pour l'ensemble des analyses que lui ai confiées, ainsi qu'à Jeff Sharman pour son amabilité et sa disponibilité.

Je voudrais exprimer toute ma gratitude à Ali Chaïb pour ses encouragements constants et son appui moral, sans qui mon passage au Canada n'aurait jamais eu lieu.

Ma reconnaissance à ma femme Bengherbia Naïma, pour sa patience et ses encouragements, pour m'avoir témoigné toute sa confiance, même dans les moments difficiles. Nos enfants Asma et Mohamed-Chawky ont largement contribué au bonheur de la famille. Avec leur dynamisme et leur joie de vivre, ils m'ont procuré d'agréables moments que je ne suis pas prêt d'oublier. Merci à Asma, merci à Mohamed-Chawky.

Je remercie la compagnie Les Produits chimiques Handy ltée pour son soutien financier des travaux de recherche et sa mise à disposition de ses compétences.

TABLE DES MATIÈRES

	Page
SOMMAIRE	iii
REMERCIEMENTS	v
TABLE DES MATIÈRES.....	vii
LISTE DES TABLEAUX.....	xi
LISTE DES FIGURES.....	xiii
INTRODUCTION	1
CHAPITRE 1 – LES COLLOÏDES	
1.1 L'état colloïdal	4
1.1.1 Description qualitative de la double couche	5
1.1.2 Désstabilisation des solutions colloïdales.....	7
1.1.2.1 Compression de la couche diffuse	8
1.1.2.2 Coagulation par adsorption	10
1.1.2.3 Emprisonnement dans un précipité	11
1.2 Cinétique de floculation	11
1.2.1 La floculation péricinétique.....	11
1.2.2 La floculation orthocinétique.....	18
1.2.3 Combinaison des deux types de floculation.....	19
1.2.4 Agrégation par les forces interparticulaires.....	21
1.3 Isothermes d'adsorption	24
1.3.1 Forces d'interaction	24
1.3.2 Types d'isothermes d'adsorption	24
1.3.2.1 Isotherme d'adsorption de Langmuir.....	25
1.3.2.2 Isotherme d'adsorption de Freundlich	27
1.4 Méthodes d'évaluation de la cinétique de floculation	28

CHAPITRE 2 – TRAITEMENT PHYSICO-CHIMIQUE

2.1 Les sels d'aluminium	31
2.1.1 Nature chimique	32
2.1.2 Réactions mises en jeu.....	32
2.2 Les coagulants d'aluminium basiques.....	34
2.3 Caractérisation des espèces d'aluminium.....	36
2.4 Influence des contaminants sur la coagulation.....	38
2.4.1 L'influence des anions.....	39
2.4.2 Les substances humiques.....	42
2.4.3 Les tensioactifs.....	43
2.4.4 La lignosulfonate	44
2.4.4.1 Caractérisation et propriétés des lignines et de ses dérivés	44
2.4.4.2 Interaction de la lignosulfonate.....	48

CHAPITRE 3 – MATÉRIEL ET MÉTHODES

3.1 Produits chimiques	49
3.2 Caractérisation de la lignosulfonate	49
3.2.1 Ultrafiltration analytique	51
3.2.1.1 Distribution des masses molaires	51
3.2.1.2 Composition en S et en Na des fractions de LSN.....	54
3.2.2 Séparation de la lignosulfonate en différentes fractions.....	54
3.2.3 Détermination du poids sec et des cendres.....	55
3.2.4 Analyse C, H, N.....	55
3.2.5 Détermination de la composition minérale par ICP	56
3.2.6 Analyse thermogravimétrique	58
3.2.7 Spectroscopie IR.....	60
3.2.8 Résonance magnétique nucléaire.....	61
3.2.8.1 RMN du carbone	63
3.2.8.2 RMN du proton.....	64
3.2.9 Spectroscopie UV	67
3.2.10 Détermination du nombre de charges.....	67
3.2.11 Chromatographie liquide à haute performance (CLHP)	69
3.3 Isothermes d'adsorption	72
3.3.1 Floccs formés <i>in situ</i>	72
3.3.2 Floccs préformés.....	72

3.3.3	Préparation de l'eau à traiter	74
3.3.4	Essais de floculation	74
3.4	Mesure du potentiel zêta	75
3.5	Méthode d'évaluation de la cinétique de floculation.....	75

CHAPITRE 4 – RÉSULTATS

4.1	Étude comparative de la performance des coagulants dans l'enlèvement de la LSN ..	79
4.1.1	Lignosulfonate résiduelle et aluminium résiduel des essais avec filtration.....	87
4.1.2	Résultats des essais sans filtration.....	88
4.2	Étude de l'adsorption sur floccs formés <i>in situ</i>	89
4.2.1	Potentiel zêta.....	89
4.2.2	Isothermes d'adsorption	93
4.3	Étude de l'adsorption sur floccs préformés.....	96
4.3.1	Lignosulfonate résiduelle.....	96
4.3.2	Isothermes d'adsorption	99
4.4	Étude de la cinétique de floculation à l'aide du compteur Coulter.....	101
4.4.1	Hydrolyse et floculation en présence de particules de latex.....	101
4.4.2	Hydrolyse et floculation en absence de particules de latex.....	103
4.4.3	Effet des nitrates.....	106
4.4.4	Effet des chlorures	109
4.4.5	Effet des phosphates	110
4.4.6	Effet de l'acide humique	112
4.4.7	Effet d'un tensioactif.....	114
4.4.8	Influence de la lignosulfonate et de ses fractions sur la croissance des floccs ..	115
4.5	Influence de la silice contenue dans le coagulant	122

CHAPITRE 5 – DISCUSSION

5.1	Interaction contaminant-coagulant	125
5.1.1	Adsorption sur floccs préformés	125
5.1.2	Adsorption sur floccs formés <i>in situ</i>	126
5.1.2.1	Effet de la masse molaire	126
5.1.2.2	Effet du pH	128
5.1.3	Enlèvement de la lignosulfonate	130
5.1.4	Mécanismes réactionnels	131

5.2 Cinétique de floculation	133
5.2.1 Influence des électrolytes	134
5.2.2 Influence des contaminants organiques	136
5.2.2.1 Acide humique et tensioactif.....	137
5.2.2.2 La lignosulfonate	137
5.2.3 PASS comparé au PAC et au PACSO ₄	139
CONCLUSION.....	140
BIBLIOGRAPHIE	143

LISTE DES TABLEAUX

1. Mécanismes d'interaction entre les contaminants et les coagulants inorganiques.....	39
2. Monomères de lignosulfonate selon les groupements R_1 et R_2	45
3. Composition de quelques lignines.....	46
4. Coefficients d'absorption UV dans la région de 280 nm de lignines et de ligno-sulfonates.....	47
5. Produits chimiques utilisés	50
6. Caractéristiques des coagulants utilisés	51
7. Caractéristiques des membranes utilisées pour l'ultrafiltration	52
8. Composition élémentaire (C, H, O, N) de la lignosulfonate	56
9. Composition minérale de la lignosulfonate et de ses fractions	57
10. Caractéristiques physico-chimiques de la LSN et de ses fractions	57
11. Pertes de masse (% p/p) mesurées par ATG.....	60
12. Assignations des bandes d'absorption dans l'infrarouge de la LSN et de ses fractions	61
13. Assignation des signaux RMN du carbone de la LSN et de ses fractions.....	63
14. Assignation des signaux RMN du proton de la LSN et de ses fractions.....	64
15. Essais de coagulation effectués (Jar-test)	73
16. Essais de floculation adaptés au Coulter avec les divers contaminants à pH final 7 ...	77
17. Essais de floculation adaptés au Coulter avec le DBS à différents pH.....	77
18. Essais de floculation adaptés au Coulter avec la LNS à pH final 7	77
19. Concentration résiduelle de LSN (ppm) dans les solutions filtrées pour des additions d'Al de ≈ 3 et ≈ 12 ppm.....	87
20. Valeurs de potentiel zêta des floes formés <i>in situ</i> , en présence de LSN et de ses fractions < 300kD et < 1 kD.....	92
21. Quantité de LSN adsorbée (en %) pour une concentration à l'équilibre fixe de LSN (0,02 g solide/l) par gramme d'aluminium précipité	94
22. Paramètres de régression des isothermes d'adsorption avec correction de FFG.....	94
23. Paramètres de régression des isothermes d'adsorption de Langmuir pour les fractions de LSN < 300 kD, < 10 kD et < 1 kD.....	96
24. Paramètres de régression des isothermes de Langmuir sur les floes préformés.....	100
25. Paramètres de régression des essais en présence des nitrates.....	108
26. Paramètres de régression des essais en présence des chlorures.....	110
27. Paramètres de régression des essais en présence de phosphates	112
28. Paramètres de régression des essais en présence de l'acide humique.....	114
29. Paramètres de régression des essais en présence du DBS.....	114
30. Comparaison des diamètres moyens des floes formés par l'alun et le PASS avec la LSN	118

31. Diamètre moyen des floccs formés avec divers coagulants, à pH final ≈ 5 , une alcalinité de 25 ppm et à $t=1000$ secondes	124
32. Caractéristiques physiques des particules présentes dans les PACSi.....	131
33. Constantes de complexation et énergies d'hydratation.....	135

LISTE DES FIGURES

1. Diagramme schématique de la double couche électrique.....	6
2. Modèle de double couche électrique.....	7
3. Représentation du phénomène de lubrification entre un disque et une surface plane ..	16
4. Courbe d'énergie potentielle interparticulaire.....	23
5. Isothermes d'adsorption selon la classification B.E.T.....	25
6. Hydrolyse de l'aluminium dans une solution de perchlorate d'Al 10^{-4} M.....	33
7. Structure de l'espèce Al_{13}	37
8. Matrice de base des monomères de lignosulfonate.....	45
9. Spectres UV de lignosulfonates et de lignines	46
10. Diagramme de répartition des masses molaires de LSN, de S et de Na.....	53
11. Variation de Na/S en fonction de la masse molaire.....	55
12. Thermogrammes de la LSN et de ses fractions	59
13. Spectres IR de la LSN et de ses fractions.....	62
14. Spectres RMN du carbone-13 de la LSN et de ses fractions.....	65
15. Spectres RMN du proton de la LSN et de ses fractions.....	66
16. a) Spectres UV des fractions de LSN; b) Droites d'étalonnage.....	68
17. Titration de charge: a) Lignosulfonate; b) < 1 kD.....	70
18. Chromatogramme de la LSN.....	71
19. Chromatogramme des sucres.....	71
20. Vue frontale du compteur Coulter.....	76
21. Variation de la LSN résiduelle, de l'aluminium résiduel et du potentiel zêta en fonction de la concentration d'alun à différents pH	80
22. Variation de la LSN résiduelle, de l'aluminium résiduel et du potentiel zêta en fonction de la concentration de PASS à différents pH	81
23. Variation de la LSN résiduelle, de l'aluminium résiduel et du potentiel zêta en fonction de la concentration de PAC à différents pH.....	82
24. Variation de la LSN résiduelle, de l'aluminium résiduel et du potentiel zêta en fonction de la concentration de PACSi 0,02 à différents pH.....	83
25. Variation de la LSN résiduelle, de l'aluminium résiduel et du potentiel zêta en fonction de la concentration de PACSi 0,04 à différents pH.....	84
26. Variation de la LSN résiduelle, de l'aluminium résiduel et du potentiel zêta en fonction de la concentration de PACSi 0,08 à différents pH.....	85
27. Variation de la LSN résiduelle, de l'aluminium résiduel et du potentiel zêta en fonction de la concentration de PACSO ₄ à différents pH.....	86
28. Isothermes d'adsorption sur floes formés <i>in situ</i> à pH 7: a) alun; b) PASS; c) PAC ..	90
29. Isothermes d'adsorption sur floes formés <i>in situ</i> à pH 5: a) alun; b) PASS; c) PAC	91
30. Exemple de linéarisation des isothermes d'adsorption avec la correction de FFG	

dans le cas de la LSN	95
31. Exemple de linéarisation des isothermes d'adsorption dans le cas de la fraction < 10 kD	95
32. Isothermes d'adsorption sur floes préformés de PASS et alun à pH 7.....	97
33. Isothermes d'adsorption sur floes préformés de PASS et alun à pH 5	98
34. Exemple de linéarisation de l'isotherme d'adsorption sur floes préformés d'alun avec la LSN à pH 5.....	100
35. Application du compteur Coulter lors d'un essai de floculation avec du PASS et latex 5,11 µm, sonde 70 µm	102
36. Exemple de l'évolution de la variance et du coefficient de variation en fonction du temps	102
37. 1/N(t) en fonction du temps lors d'essais de floculation avec le PASS.....	104
38. Exemple de relevé de ln(D) en fonction de ln(t).....	104
39. Application du Coulter dans un essai de floculation avec le PASS, sonde 70 µm	105
40. Comparaison des diamètres moyens des floes formés avec le PASS, l'alun et le PAC (9 ppm Al)	105
41. Effet des nitrates: a) PASS; b) alun (1,8 ppm Al, pH final \cong 7); c) PASS; d) alun (54,7 ppm Al, pH final \cong 6)	107
42. Effet des chlorures: PASS (1,8 ppm Al; pH final \cong 7).....	109
43. Effet des phosphates : a) PASS; b) alun (1,8 ppm Al, pH final \cong 7); c) PASS; d) alun (9,1 ppm Al, pH final \cong 7).....	111
44. Effet de l'acide humique: a) PASS; b) alun (1,8 ppm Al, pH final 7); c) PASS; d) alun (9,1 ppm Al, pH final 6)	113
45. Effet du DBS dans un essai de floculation adapté au Coulter à différents pH finaux ...	116
46. Effet de la concentration de LSN sur le diamètre moyen des floes formés à pH 7: a) PASS; b) alun	117
47. Effet de la concentration de la fraction < 10 kD sur le diamètre moyen des floes formés à pH 7: a) PASS; b) alun	119
48. Comparaison des diamètres moyens formés avec la fraction < 1 kD (0,03g solide/L), pH 7: PASS (+); alun (▲); PAC (*) ([Al]=5 ppm).....	120
49. Effet de la masse molaire sur le diamètre moyen des floes formés à pH 7: LSN (□); < 300 kD (+); < 10 kD (○); < 1 kD (▲); [Al] = 5 ppm; [contaminant] = 0,03 g solide/l	121
50. Effet du rapport Si/Al sur le diamètre moyen des floes avec divers PAC; pH final 5: 3,7 ppm Al (*); 7,3 ppm Al (+); 11 ppm Al (▲).....	123
51. Facteurs régissant l'adsorption d'un polymère anionique sur un solide.....	129

INTRODUCTION

Le traitement de l'eau par floculation est d'usage très répandu. Ce traitement permet de réduire la couleur et la turbidité normalement causées par les contaminants organiques et inorganiques aux niveaux acceptables pour l'eau potable ou pour les eaux usées. Les coagulants peuvent être de nature organique ou inorganique. Les coagulants inorganiques les plus couramment utilisés sont les sels ferriques et l'alun. Récemment, d'autres polymères inorganiques ont été introduits, soit les polyaluminium-sulfates (PAS), les polyaluminium-chlorures (PAC) et les polyaluminium-silico-sulfates (PASS).

Le but principal de cette étude est de comparer, avec l'alun, des produits de nouvelle conception pour l'élimination de la matière organique présente dans les eaux naturelles. Ces nouveaux produits sont à base de sels d'aluminium et ont comme caractéristique d'être partiellement neutralisés. À cause de leur nature polymérique, ils sont réputés être des floculants plus efficaces que l'alun dans certaines applications, par exemple, à basse température; de plus, puisqu'ils sont partiellement hydrolysés, leur utilisation a moins d'effet que l'alun sur le pH de l'eau traitée.

Comme contaminant organique modèle, nous avons utilisé la lignosulfonate, un résidu très abondant des usines de pâtes et papier. C'est une macromolécule fort complexe qui provient de la sulfonation de la lignine; elle est composée principalement de noyaux phénoliques et de courtes chaînes aliphatiques. La présence de groupements méthoxy (OCH_3) et sulfonates (SO_3^-) lui confère une grande solubilité dans l'eau. À cause de son caractère polymérique, nous avons fractionné la lignosulfonate native par ultrafiltration pour pouvoir étudier l'effet de la masse molaire sur ses caractéristiques d'adsorption. La lignosulfonate non fractionnée et ses différentes fractions ont été caractérisées par analyse

chimique élémentaire, par titrage de charges et par plusieurs techniques spectroscopiques (UV, IR, RMN).

Le premier objectif de ce travail est d'étudier les interactions entre la lignosulfonate et les divers flocculants à base d'aluminium. Nous avons effectué des mesures d'aluminium résiduel, de potentiel zêta et d'adsorption de la lignosulfonate sur des floccs formés *in situ* et sur des floccs préformés. Les principaux paramètres qui ont été variés sont le pH après coagulation (pH 5, 6 et 7), la masse molaire de la lignosulfonate (LSN native et ses fractions <300 kD, <10 kD et <1 kD) et la composition chimique des flocculants: alun, PAC, PAS, PASS et des PACSi de rapport Si/Al de 0,02, 0,04 et 0,08.

Le second objectif de ce travail est lié à l'étude de la cinétique de formation des floccs. Ainsi, pour mieux évaluer l'état d'agrégation des floccs durant la période initiale de floculation et, ainsi, apprécier la différence de comportement d'un coagulant conventionnel et d'un alun basique, il était nécessaire de développer une technique capable de détecter les floccs dans les premiers instants de formation. Le compteur Coulter a été utilisé avec succès pour cette application, car il permet à la fois de compter le nombre de particules générées en fonction du temps et de déterminer leur grosseur. Il permet donc d'avoir une image complète du processus de floculation.

Nous nous sommes d'abord intéressé à l'influence des électrolytes sur la cinétique de croissance des floccs (nitrates, chlorures, phosphates), puis à celle de l'acide humique, d'un surfactant (le dodecylbenzène sulfonate) ainsi que de la lignosulfonate et ses diverses fractions. Nous avons également étudié l'effet de la quantité de la silice dans les coagulants sur la cinétique de formation des floccs.

Cet ouvrage comporte cinq parties. Le premier chapitre résume les éléments de théorie nécessaires pour la compréhension du processus de coagulation-floculation; le second

chapitre traite des coagulants inorganiques et des contaminants usuels des eaux. Un accent particulier a été mis sur la lignosulfonate dans la mesure où elle représente notre contaminant d'intérêt. Dans le troisième chapitre, on y retrouve l'ensemble des techniques d'analyse que nous avons utilisées pour caractériser la lignosulfonate ainsi que les conditions optimales pour l'utilisation du Coulter en cinétique de floculation. Les résultats des travaux sont regroupés au chapitre quatre alors qu'ils sont discutés au chapitre cinq.

Mis à part les quelques travaux de recherche publiés par notre groupe, tous les résultats de ce travail sont originaux. L'adaptation du compteur de particules Coulter pour les besoins de notre étude est aussi originale, de même que les coagulants utilisés dans le cadre de ce travail et ce, soit par leur concentration, soit par leur méthode de synthèse.

CHAPITRE I

LES COLLOÏDES

1.1 L'état colloïdal

Les propriétés des dispersions colloïdales dépendent, entre autres, de la distribution granulométrique et de la forme des particules, ainsi que des forces d'interaction entre ces particules. Du fait de leur infime dimension, les particules colloïdales ont un mouvement brownien important, ce qui génère des collisions entre elles. La stabilité ainsi que d'autres propriétés des dispersions sont subordonnées à l'efficacité des collisions menant à l'agrégation. Si toutes les collisions sont inefficaces, la dispersion est alors indéfiniment stable. Plusieurs types d'interaction ont lieu lorsque deux particules s'approchent. On distingue la répulsion électrostatique due au recouvrement des double couches, l'attraction due aux forces de van der Waals, et la gêne stérique générée par les molécules de solvant ou les macromolécules adsorbées. La superposition de toutes ces interactions détermine l'état d'agrégation et, de là, la stabilité de la dispersion.

Les colloïdes en suspension possèdent en général une charge électrique nette. Cette dernière est acquise soit par ionisation des molécules ou groupes fonctionnels qui constituent le colloïde, soit par adsorption sélective d'ions provenant du milieu. Les surfaces chargées négativement attirent les ions positifs en solution dans l'eau; ces derniers adhèrent fortement à la particule et attirent des ions négatifs accompagnés à leur tour d'une faible quantité d'ions positifs. Les ions qui adhèrent fortement à la particule, et qui se déplacent avec elle, forment la couche liée ou couche de Stern, alors que les ions qui adhèrent faiblement constituent la couche diffuse, ce qui crée un gradient électrostatique entre la surface de la particule et la solution. Cette double couche peut être caractérisée par une valeur de potentiel, appelé potentiel zêta, définie par l'expression suivante:

$$\zeta = \frac{q}{4\pi e \varepsilon} \quad [1.1]$$

dans laquelle ζ représente le potentiel zêta, e , l'épaisseur effective de la couche à partir du centre de la particule jusqu'au plan de cisaillement, q , la charge de l'entité mobile, et ε , la permittivité du milieu. Le potentiel zêta des particules hydrophobes varie généralement entre 50 et 100 mV.

1.1.1 Description qualitative de la double couche

L'image qualitative de la double couche à l'interface métal/solution d'électrolyte comporte trois parties principales à savoir, une phase métallique, une couche interne de quelques diamètres moléculaires d'épaisseur localisée près de la surface du métal, et une couche diffuse tridimensionnelle s'étendant jusqu'à la solution, tel qu'illustré sur la figure 1 (1). En général, la phase métallique à l'interface métal/solution porte une charge électrique nette sur sa surface, et ce, à cause de l'excès ou du déficit d'électrons; q^M représente la densité de charge électronique et Φ^M , le potentiel électrique interne de cette phase métallique (ne peut être mesuré). La couche interne, dans la partie près de la surface du métal, contient des molécules de solvant et quelquefois des molécules neutres adsorbées sur la surface du métal. La partie de couche interne dans la solution contient une monocouche d'ions, généralement des anions spécifiquement adsorbés (1).

La localisation des centres des ions adsorbés sur le métal est appelée plan de Helmholtz interne (PHI). La densité de charge qui résulte de ce plan est notée q^i . La distance du plan de Helmholtz interne à la surface du métal est x_1 ; elle équivaut approximativement au rayon non solvaté de l'ion spécifiquement adsorbé, tel qu'illustré sur la figure 2. Lorsque l'interaction entre l'ion et le métal n'est pas assez forte pour provoquer la désolvatation,

l'ion ne sera pas capable de se rapprocher du métal comme le ferait un ion spécifiquement adsorbé. Le centre des ions solvatés serait à une distance $x_2 > x_1$, et est appelé plan de Helmholtz externe.

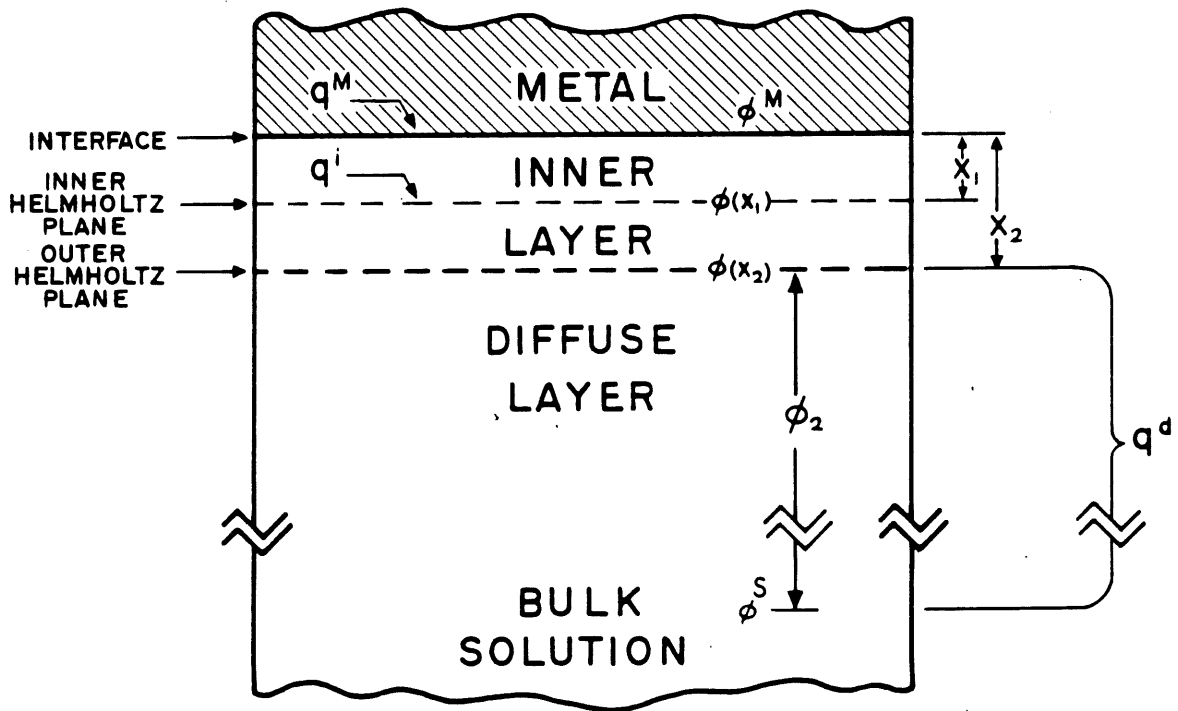


Figure 1: Diagramme schématisé de la double couche électrique (2)

L'adsorption spécifique d'un ion dépend du type, de la dimension ainsi que de la couche d'hydratation de l'ion. En effet, pour qu'un ion puisse s'adsorber, c'est-à-dire pénétrer la couche interne, il doit d'abord perdre sa couche d'hydratation. Certains auteurs soutiennent que le facteur principal contrôlant l'adsorption spécifique sur différentes surfaces est l'énergie de désorption des molécules d'eau. La différence de comportement dans le phénomène d'adsorption de nombreux ions est aussi causée par des effets additionnels, telles les interactions de type eau/métal et eau/anion (2).

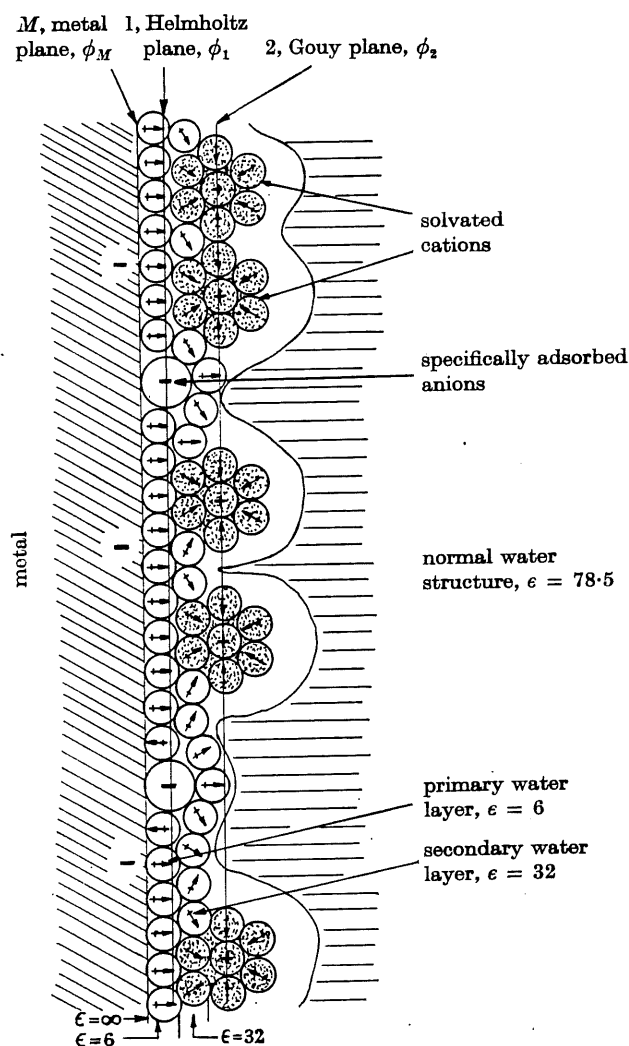


Figure 2: Modèle de double couche électrique (1)

L'eau peut jouer un rôle décisif dans l'adsorption spécifique des ions. Ceci a d'abord été commenté par Frumkin *et al.* (3). L'étendue de la solvation gêne l'adsorption spécifique; d'un autre côté, on distingue une relation inverse entre l'adsorption spécifique des ions et l'hydrophilicité de la surface (3). Ces deux mécanismes agissent dans le même sens.

1.1.2 Déstabilisation des solutions colloïdales

Pour déstabiliser une suspension, il faut que les forces attractives entre les particules soient supérieures aux forces répulsives. Les forces attractives sont principalement les forces de

van der Waals, qui agissent à courte distance. En général, l'énergie totale qui contrôle la stabilité de la dispersion comprend l'énergie attractive de van der Waals, l'énergie de répulsion à courte distance, l'énergie électrostatique et l'énergie due à l'effet stérique. Dans certaines conditions, les particules doivent surmonter une barrière énergétique quand elles s'approchent. Pour coaguler, les particules doivent s'approcher suffisamment pour permettre à ces forces d'agir. Dans la pratique, la déstabilisation d'une suspension peut se faire de quatre façons, à savoir:

- par compression de la couche diffuse (théorie DLVO),
- par adsorption d'ions pour neutraliser partiellement les charges de surface,
- par empêchement dans un précipité (coprécipitation),
- par adsorption pour permettre le pontage interparticulaire.

1.1.2.1 Compression de la couche diffuse

La théorie quantitative DLVO explique les mécanismes de stabilité de plusieurs systèmes; elle repose sur le fait que la stabilité d'une dispersion est déterminée par la somme des forces attractives et répulsives entre les particules individuelles. Lorsqu'on rapproche deux particules colloïdales semblables, leurs couches diffuses interagissent et génèrent une force de répulsion. Pour réduire la portée des forces répulsives entre les particules, il faut augmenter la force ionique de la solution. L'épaisseur du nuage ionique δ (en Å) en solution aqueuse à 25°C est donnée par la relation suivante:

$$\delta = \frac{0,43}{\sum (Cz^2)^{1/2}} \quad [1.2]$$

où C représente la concentration molaire de chaque espèce et z, la valence. Comme z intervient au carré dans l'expression susmentionnée, on remarque que l'effet des ions divalents et trivalents sera nettement supérieur à celui des ions monovalents; ce phénomène est connu sous le nom de règle de Schulze et Hardy. Cette règle est qualitative dans la

mesure où plusieurs paramètres peuvent influencer, tels la température, le pH, le temps (4), le comportement particulier du cation et la nature de l'anion correspondant (5). La théorie DLVO semble représenter un bon modèle pour la description de la floculation. Elle peut être simplifiée selon le système étudié; ainsi, pour des particules sphériques de même rayon «a» en suspension diluée, où H est la distance entre deux particules et $1/\kappa$, la longueur de Debye, alors l'énergie potentielle de répulsion V_R pourra s'écrire (6)

$$V_R = 2\pi\epsilon\alpha\Phi^2 \exp[-\kappa H] \quad [1.3]$$

Le potentiel attractif peut être décrit par:

$$V_A = -\frac{Aa}{12H} \quad [1.4]$$

dans laquelle A représente la constante d'Hamaker:

$$A = \frac{3}{2}\alpha^2\hbar\pi^3\nu_0c^3 \quad [1.5]$$

α est la polarisabilité de la surface, ν_0 , la fréquence d'oscillation du dipôle et c, la densité atomique de la surface. L'expression [1.4] montre que le potentiel attractif ne dépend que des propriétés des particules et de la distance les séparant, et ne dépend pas des propriétés de l'électrolyte. On peut aussi remarquer que le potentiel répulsif est déterminé par κ (proportionnel à n^0 et $1/\kappa$ représente une distance) si tous les autres termes sont constants. La façon de diminuer V_R , selon l'équation [1.3], serait alors d'augmenter la concentration des contre-ions. Dans le cas où la répulsion est diminuée, la résultante $V_R + V_A$ pourra alors favoriser l'attraction, c'est-à-dire que les particules pourront s'agglomérer et former un polycondensat qui augmentera en taille, pour ensuite sédimenter.

1.1.2.2 Coagulation par adsorption

L'ajout d'un polymère à une dispersion colloïdale peut résulter en une série de phénomènes intéressants. Si le polymère s'adsorbe sur les particules, la dispersion peut être stabilisée ou déstabilisée. La stabilisation a lieu lorsque l'interaction entre les polymères adsorbés conduit à une répulsion stérique ou électrostatique pendant l'approche des particules les unes des autres. Selon le mécanisme dominant, on parlera de stabilisation stérique ou électrostatique (7). Quand les particules sont partiellement recouvertes de polymères, ces derniers peuvent former un pont en s'adsorbant sur deux particules simultanément. Ceci entraîne la floculation.

Lorsque le polymère n'a pas d'affinité pour les particules colloïdales, mais qu'il reste libre en solution, alors, selon les conditions, on peut avoir stabilisation ou déstabilisation de la suspension. Pour deux particules qui s'approchent l'une de l'autre dans une suspension contenant des polymères libres en solution, le polymère doit être écarté du chemin séparant les deux particules pour que ces deux dernières puissent se toucher; si la force nécessaire pour le retrait de ce polymère est élevée, on assiste à une stabilisation par déplétion. À de faibles distances d'approche, il n'y a pas de polymères entre les particules, de sorte qu'un gradient osmotique s'installe entre ce liquide interstitiel et le reste de la solution. Comme résultat, du liquide veut sortir de cet espace entre les particules et une attraction s'installe entre ces dernières, créant une floculation par déplétion. Les effets des polymères sur la stabilité des suspensions colloïdales sont donc variés et leur étude, de même que l'interprétation des mécanismes impliqués, sont fort complexes. En effet, selon les conditions, un même polymère peut être un agent dispersant ou un agent floculant. Également, le changement dans le pH du milieu affecte beaucoup les interactions entre le polymère et les particules, puisque la charge de surface et le potentiel zêta de la particule changent avec le pH.

1.1.2.3 Emprisonnement dans un précipité

L'emprisonnement des particules colloïdales dans un floc peut aider à les déstabiliser. Ainsi, lorsque le pH de l'eau est situé dans une plage acide ou neutre, un floc constitué de molécules d'hydroxyde d'aluminium possède habituellement une charge positive. La présence de certains anions et de particules colloïdales accélère la formation de précipités. Les particules colloïdales jouent le rôle de noyaux lors de la formation du floc.

1.2 Cinétique de floculation

La théorie cinétique de la floculation a été établie en 1917 à partir de résultats de travaux de nombreux chercheurs qui étudiaient ce phénomène (8). Depuis lors, peu d'améliorations ont été apportées à ce formalisme que de nombreuses expériences ont confirmé. On distingue trois types de floculation selon le type de mouvement qui anime les particules dans la suspension:

- la floculation rapide, ou péricinétique, qui se produit quand les particules sont animées seulement par leur mouvement brownien;
- la floculation lente, ou orthocinétique, qui intervient en conditions turbulentes quand l'agitation de la suspension crée un gradient de vitesse entre les particules;
- La floculation par entraînement, qui se produit dans une solution qui décante quand les grosses particules, tombant plus vite, entraînent les plus petites avec elles.

1.2.1 La floculation péricinétique

La floculation peut être décrite en trois étapes différentes. En premier, les particules primaires s'agglomèrent pour former des microflocs denses. La seconde étape est définie par une diminution de la densité. Après la réorganisation du microfloc, la troisième étape donne lieu à la stabilisation de la densité (9) et à une croissance homogène du floc. La première analyse cinétique de coagulation brownienne de von Smoluchowsky suppose les

forces répulsives négligeables. Cette condition est souvent identifiée dans la littérature comme floculation rapide. Il utilisa un modèle simple de diffusion pour calculer la vitesse des collisions. Les interactions hydrodynamiques sont négligées, et l'influence entre particules est modélisée par une force de liaison des particules en contact.

Les modifications à la théorie de von Smoluchowsky par Fuchs en 1934 (10), par l'introduction d'une force interparticulaire arbitraire et des interactions hydrodynamiques, affectent seulement la vitesse de collision par un facteur $1/W$. Le facteur W est le rapport de stabilité, du fait qu'il exprime celle-ci de façon quantitative et spécifique.

Si nous considérons une particule sphérique de rayon R dans un liquide de viscosité dynamique η à la température T , son coefficient de diffusion, D , sera donné par l'expression,

$$D = \frac{k_B T}{5\pi\eta R} \quad [1.6]$$

dans laquelle k_B représente la constante de Boltzman. Les hypothèses établies dans le modèle sont les suivantes:

- les collisions entre gouttes donnent lieu à leur fusion par les forces de tension de surface;
- le processus de coagulation est irréversible avec un temps caractéristique de fusion τ_σ inférieur au temps typique de diffusion τ_D .

La première étape de l'analyse consiste à évaluer le nombre de collisions par seconde pour une sphère fixe de rayon R_1 placée dans un milieu contenant n_2 sphères de rayon R_2 par unité de volume. Par hypothèse, la concentration n_2 est nulle à $r=R_1+R_2$ où les particules

fusionnent avec R_1 . On cherche alors à résoudre l'équation de diffusion en régime stationnaire pour le profil de concentration autour de R_1 . En coordonnée sphérique, on a:

$$\frac{\partial n_2}{\partial t} = r^{-2} \frac{\partial}{\partial t} \left(D_2 r^2 \frac{\partial n_2}{\partial r} \right) \quad [1.7]$$

où D_2 , le coefficient de diffusion des particules de rayon R_2 , est indépendant de r . La solution stationnaire avec les conditions aux limites $n_{2(r=\infty)} = n_2$, $n_{2(r=R_1+R_2)} = 0$ s'écrit:

$$n_2(r) = n_2 \left[1 - \frac{R_1 + R_2}{r} \right] \quad [1.8]$$

On définit aussi le flux de particules J_1 sur la surface $4\pi(R_1 + R_2)^2$ comme étant le nombre de collisions par seconde; il est donné par l'expression suivante:

$$J_1 = D_2 4\pi(R_1 + R_2)^2 \left(\frac{dn_2}{dr} \right)_{r=R_1+R_2} \quad [1.9]$$

Ainsi, en substituant l'équation [1.8] dans l'équation [1.9], on obtient:

$$J_1 = 4\pi(R_1 + R_2)D_2n_2 \quad [1.10]$$

qui représente le nombre de collisions par seconde entre une particule fixe de rayon R_1 et n_2 particules de rayon R_2 . En réalité, il faut supposer n_1 particules de rayon R_1 en mouvement avec un coefficient de diffusion D_1 dans le calcul du nombre de collisions total $J_{1,2}$. Dans ce cas, le nombre de collisions J_1 est multiplié par n_1 , et le coefficient de diffusion devient $D_1 + D_2$. En posant $R_1 = R_2 = R$ et $n_1 = n_2 = n$, l'équation de mouvement pour la concentration devient:

$$\frac{dn}{dt} = -16\pi DRn^2 \quad [1.11]$$

le signe négatif correspond physiquement à la diminution du nombre de particules au fur et à mesure que celles-ci fusionnent. L'intégration de [1.11] s'effectue directement en substituant l'expression de D par l'équation [1.6], on obtient:

$$\frac{1}{n(t)} = \frac{16k_B T}{5\eta} t \quad [1.12]$$

Pour introduire R(t) dans [1.12], on note que la fraction volumique des particules v est constante et égale à:

$$\frac{n(t) \cdot 4\pi \cdot R(t)^3}{3} \quad [1.13]$$

La relation recherchée pour R(t) s'écrit:

$$R(t) = \sqrt[3]{\frac{12k_B T v}{5\pi\eta}} t^{\frac{1}{3}} \quad [1.14]$$

Cette cinétique en loi de puissance découle d'un processus de coalescence où la diminution progressive du nombre de particules associées à la conservation de la matière entraîne une augmentation de volume des particules restantes. L'exposant contient toute la physique du problème, car il dépend fondamentalement du mécanisme qui entretient le régime de croissance. Dans les arguments utilisés précédemment, nous avons négligé l'interaction hydrodynamique entre les particules. Au cours de la fusion, le liquide compris entre deux

sphères qui se rapprochent est comprimé avant d'être évacué en dehors de la région séparant les domaines. Cette condition supplémentaire a comme conséquence une diminution du coefficient de diffusion relatif et un ralentissement subséquent de la vitesse de croissance.

Pour illustrer l'influence de l'interaction hydrodynamique sur le coefficient de diffusion relatif entre deux particules, on peut envisager un cas simple, couramment développé dans les approches théoriques de lubrification (11). On considère un disque solide de rayon R qui s'approche à une vitesse constante U d'une surface plane infinie. L'espace libre h entre les deux surfaces est occupé par un liquide de viscosité dynamique η dont l'écoulement radial est induit par le mouvement relatif des deux plaques. Siggia (12) a dérivé une expression approchée pour D entre deux sphères:

$$D \cong \frac{k_B T h}{3\pi\eta R^2} \quad [1.15]$$

cette expression ayant d'ailleurs été dérivée antérieurement dans le cas de suspensions colloïdales dans la limite $h \ll 2R$ (13). La principale conclusion que l'on peut tirer de cette analyse est reliée au fait que le coefficient de diffusion relatif tend vers zéro lorsque h diminue.

Cette remarque est fondamentale puisqu'elle nous indique que l'on ne peut théoriquement observer la coagulation en tenant compte uniquement des forces thermiques, qui sont attractives par l'intermédiaire de la diffusion brownienne, et des forces visqueuses, responsables de la friction lors de diffusion. En effet, la vitesse d'approche entre les particules devient infiniment lente au fur et à mesure que la séparation diminue. Ce problème a d'ailleurs été largement étudié, notamment dans l'étude de systèmes colloïdaux (14). La solution à ce paradoxe est liée à la présence des forces de tension de surface qui

attirent deux surfaces de même constante diélectrique lorsque celles-ci sont situées à de très courtes distances. On peut justifier l'existence d'une distance typique $\delta \ll R$ qui représente la séparation minimale en dessous de laquelle le potentiel d'attraction sera supérieur à l'énergie thermique (12).

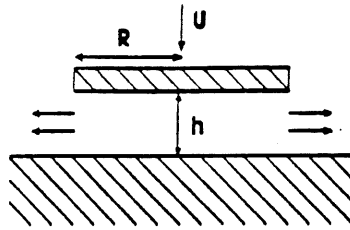


Figure 3: Représentation du phénomène de lubrification entre un disque et une surface plane (11)

Pour évaluer la vitesse de coagulation en présence des forces mentionnées ci-dessus, on va suivre un raisonnement identique à celui qui nous a permis de dériver l'équation [1.14], en résolvant cette fois l'équation de diffusion en régime stationnaire avec un coefficient de diffusion dépendant de r [1.14] pour de nouvelles conditions aux limites $n_2(r=\infty)=n_2$, $n_2(r=R_1+R_2+\delta)=0$ et en considérant $\delta \ll R_1+R_2$. L'analogue de [1.14] devient:

$$R(t) = \sqrt[3]{\frac{8k_B T_V}{\pi \eta} \cdot \ln\left(\frac{\delta}{2R}\right)} t^{\frac{1}{3}} \quad [1.16]$$

La correction logarithmique dans [1.16] dépend explicitement du temps à travers R , et implicitement de la tension de surface à travers δ .

L'interaction de London-van der Waals entre deux particules de rayon identique R à une distance h a été étudiée en détail (15); la forme générale suivante pour le potentiel attractif est dérivée:

$$\Phi(h) = -\frac{A}{6} \left(\frac{2R^2}{h(h+4R)} + \frac{2R^2}{(h+2R)^2} + \ln \left(\frac{h(h+4R)}{(h+2R)^2} \right) \right) \quad [1.17]$$

La constante de Hamaker dépend essentiellement des constantes diélectriques des particules et du solvant dans lequel elles sont dispersées (12). Les cas limites pour de faibles séparations ($h/R \rightarrow 0$), et pour des distances élevées ($h/R \rightarrow \infty$), s'écrivent respectivement:

$$\Phi(h) \cong -\frac{AR}{12h} \quad [1.18]$$

$$\Phi(h) \cong -\frac{2AR^6}{h^6} \quad [1.19]$$

On peut estimer l'importance de ce champ de force ($F(h) = -\nabla\Phi(h)$) sur le mouvement brownien dans une émulsion, en calculant le rapport $|\Phi(h)|/(k_B T)$. Dans les liquides, la constante de Hamaker A est de l'ordre de $5 \times 10^{-21} \text{J}$ (16). À température ambiante pour $R = 1 \mu\text{m}$ et $h = 100 \mu\text{m}$, ce rapport est environ égal à 10^{-11} , alors que pour $h = 0,1 \mu\text{m}$, il est environ égal à 1. On peut par conséquent ignorer les forces de London-van der Waals à longue distance pour ne s'intéresser qu'à leurs effets sur le mécanisme de fusion. L'évaluation de δ , la séparation à laquelle deux particules de rayon R seront principalement soumises à l'action des forces de London-van der Waals, se calcule en posant,

$$\frac{|\Phi(\delta)|}{k_B T} = 1 \Leftrightarrow \delta = \frac{AR}{12k_B T} \quad [1.20]$$

qui exprime le fait que, pour des distances $h \leq \delta$, la vitesse d'approche de deux particules est déterminée par l'attraction de London-van der Waals et non plus par la diffusion.

1.2.2 La floculation orthocinétique

Pour une suspension dans laquelle un gradient de vitesse G est induit par agitation, von Smoluchowsky a démontré que le taux initial de décroissance du nombre de particules est:

$$\frac{dN(t)}{dt} = -\frac{16}{3} \cdot \alpha G R^3 N^2 \quad [1.21]$$

On a également une équation cinétique de deuxième ordre, dans laquelle le gradient de vitesse $G(\text{s}^{-1})$ remplace le coefficient de diffusion D du mouvement brownien; α représente le coefficient d'efficacité de collisions, N le nombre de particules. Mais la constante de vitesse dépend aussi du rayon efficace R . Cette particularité de la floculation orthocinétique est interprétée par le fait qu'une grosse particule balaie un plus grand volume et peut ainsi capturer un plus grand nombre de particules. En assimilant le rayon efficace R au rayon de la particule, on exprime le volume total V_t des particules en suspension par l'équation:

$$V_t = \frac{4}{3} \pi N R^3 \quad [1.22]$$

et, en combinant les équations [1.21] et [1.22], on obtient:

$$\frac{dN(t)}{dt} = -\frac{4V_t G}{\pi} N(t) \quad [1.23]$$

Si on considère que le volume total V_t reste constant pendant le processus de floculation, l'équation [1.23] est une équation cinétique de premier ordre. Elle s'intègre facilement sous la forme:

$$N(t) = N_0 \exp\left(-\frac{4GV_t}{\pi}\right) \cdot t \quad [1.24]$$

La décroissance exponentielle de la concentration de particules dans un gradient de vitesse a été vérifiée expérimentalement par Swift et Friedlander (17), Higashitani *et al.* (18). Mais l'hypothèse que le volume total de la suspension reste constant est très discutable. Le volume effectif d'un agrégat doit être supérieur au volume total des particules qui le composent, s'il n'y a pas de coalescence des floes. Dans le cas contraire, la coalescence devrait amener une diminution du volume effectif des floes. Ce point n'a pas été examiné adéquatement jusqu'à maintenant (19). Une autre approximation concerne le gradient de vitesse moyen G dans le fluide vecteur. Il peut être évalué par la puissance d'agitation dissipée dans la suspension:

$$G = \left(\frac{P}{\mu \cdot V}\right)^{\frac{1}{2}} \quad [1.25]$$

où P représente la puissance induite dans un volume V d'un fluide de viscosité μ . Cette approche s'est révélée correcte dans le cas où les particules sont de diamètre inférieur à $100\mu\text{m}$ (20).

1.2.3 Combinaison des deux types de floculation

La vitesse de floculation péricinétique d'ordre 2 est donnée par l'équation suivante:

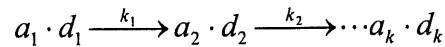
$$-\frac{dn}{dt} = \alpha \frac{4kT}{3\mu} \cdot n^2 \quad [1.26]$$

La vitesse de floculation orthocinétique est représentée par l'équation [1.21]. En comparant les équations caractéristiques de la floculation orthocinétique et péricinétique (5), on obtient:

$$\frac{\text{vitesse} \cdot o}{\text{vitesse} \cdot p} = \frac{\eta \cdot G \cdot d^3}{2 \cdot k \cdot T} \quad [1.27]$$

Le quotient ne sera égal à 1 que lorsque des particules de $1\mu\text{m}$ sont floculées à 25°C sous un gradient de 10s^{-1} . La floculation péricinétique n'est donc intéressante que pour des particules plus petites que $1\mu\text{m}$. Dans les faits, les deux mécanismes ne peuvent, bien entendu, être séparés. Au début de la coagulation, le transport se fait surtout par le mouvement brownien. À mesure que les agrégats croissent en dimension et diminuent en nombre, le mouvement brownien a moins d'action sur eux, et le transport s'effectuera plutôt grâce au gradient de vitesse.

La théorie de la floculation est très complexe et reste à faire, car une suspension n'étant jamais monodisperse, sauf parfois au début de la floculation, des chocs multiples doivent être envisagés ainsi que la rupture de flocs formés. On peut tout au moins indiquer quelques tendances en imaginant la formation progressive des flocs comme suit:



où a_1 est un facteur stoechiométrique, d_1 , le diamètre des particules, k_1 , la constante de vitesse pour chaque transformation et d_k , la particule finale qui sédimente, donc qui sort du

champ. En appliquant l'équation de von Smoluchowsky à une suspension monodisperse, on a:

$$-\frac{dn}{dt} = k_1 \cdot n_1^2 \text{ (ordre 2)} \quad [1.28]$$

d'où:

$$\frac{1}{n_1} = 1 + k_1 \cdot t \quad [1.29]$$

Dès que les floes de la classe 2 sont formés, ils s'agglomèrent à leur tour, etc. La dernière classe disparaît par sédimentation, que l'on suppose d'ordre 1.

$$-\frac{dn_2}{dt} = k_2 n_2 - \frac{a_2}{a_1} k_1 n_1^2 \quad [1.30]$$

disparition ↑ *apparition* ↑

Lors d'essai au compteur de particules Coulter, où l'on suit une suspension par classes de particules 1-2, 2-3, etc, on trouve effectivement une disparition d'ordre 2 et on enregistre des graphiques où les pics se succèdent dans le bon ordre.

1.2.4 Agrégation par les forces interparticulaires

La forme de l'équation [1.11] a été vérifiée expérimentalement par un certain nombre de chercheurs incluant Zsigmondy (21), Kruyt et van Arkel (22), et Tuorilla (23). Utilisant de nombreux hydrosols métalliques, ils trouvèrent que lorsqu'une quantité suffisante d'électrolyte est additionnée, les relevés de $1/n(t)$ en fonction du temps sont linéaires avec des pentes de l'ordre de $4k_B T/3\eta$. Dans d'autres expériences avec moins d'électrolyte, la

coagulation procède très lentement et les relevés de $1/n(t)$ en fonction du temps n'étaient pas linéaires, indiquant ainsi que la coagulation était essentiellement stoppée après un certain temps. Des améliorations ont dû être introduites dans l'analyse de Smoluchowsky par Fuchs (10) qui inclut un terme de potentiel dans l'équation de diffusion. Ceci résulta de l'introduction d'un facteur:

$$2 \int \exp^{V(s)/kT} \cdot \frac{ds}{s^2}$$

dans l'équation de vitesse de collision, dans lequel $V(s)$ représente l'énergie potentielle d'interaction et $s=2\rho/(r_i+r_j)$, ρ étant la distance entre les centres des particules.

L'effet combiné de la répulsion entre les double couches chargées et l'attraction par les forces de van der Waals détermine comment se produit la coagulation rapide. Dans les courbes d'énergie potentielle, on distingue généralement une barrière d'énergie notée E qui s'oppose à la collision des particules. Ainsi, si la barrière est assez haute, $E \geq 25 \text{ kT}$, le colloïde est absolument stable, alors qu'avec une faible barrière d'énergie, $E \cong 1 \text{ kT}$, une proportion de particules en collision peut la surmonter.

Cependant, dans leur monographie, Verwey et Overbeek (6) ont montré que lorsqu'il existe une barrière d'énergie entre deux particules colloïdales, on peut aussi distinguer un second minimum aux grandes distances dans la courbe de potentiel. Ceci vient du fait que le potentiel attractif V_A décroît suivant une loi de puissance, alors que le potentiel répulsif décroît exponentiellement. Avec des colloïdes réels, le minimum est peu profond comparé à kT . Verwey et Overbeek ont indiqué spécifiquement la possibilité d'agrégation dans le second minimum avec des particules relativement grosses. Le modèle proposé par *Jun et al.* (25) prédit l'effet de la coagulation dans le second minimum et rend compte de la sensibilité de W à la coexistence d'un second minimum.

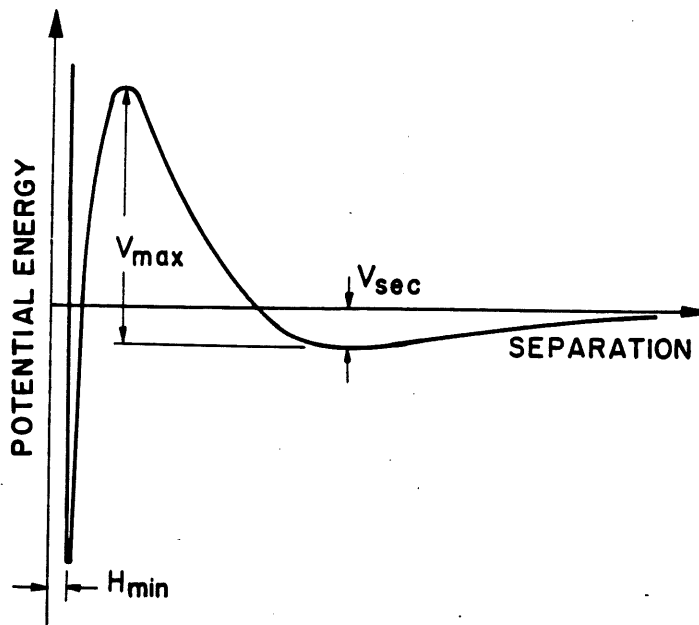


Figure 4: Courbe d'énergie potentielle interparticulaire (24)

Schenkel et Kitchener (26) et Kotera *et al.* (27) ont vérifié expérimentalement l'existence de la floculation due au second minimum avec des particules de latex. En dernier lieu, les particules peuvent demeurer bien dispersées lorsque les forces répulsives sont assez larges pour réduire le second minimum de façon significative.

Il est montré que $W=1$ seulement pour $A/kT = 4,5$ ($A=1,83 \cdot 10^{-20} \text{ J}$ à $T=300 \text{ }^{\circ}\text{K}$). Pour de petites valeurs de A/kT , le ratio de stabilité est plus grand que 1, indiquant que les forces de London-van der Waals sont suffisamment faibles et que l'interaction visqueuse peut mener à une faible stabilité du système. Pour $A/kT > 4,5$, W devient inférieur à 1, indiquant que la migration des particules dans le champ de force de London-van der Waals est devenue importante. Comme résultat, la coagulation devient plus importante par rapport à celle prévue par la diffusion seulement.

1.3 Isothermes d'adsorption

Un des moyens d'étudier l'adsorption consiste à déterminer les isothermes d'adsorption. Ces isothermes sont des courbes donnant, à température constante, la quantité adsorbée de soluté par gramme de solide en fonction de la concentration de soluté à l'équilibre avec la phase adsorbée. Les modèles d'isotherme les plus connus sont ceux de Langmuir, de Freundlich et de Brunauer-Emmett-Teller (BET). Celles de Langmuir et Freundlich sont les plus utilisées dans les cas d'adsorption sur les surfaces d'hydroxyde (28,29).

1.3.1 Forces d'interaction

L'adsorption physique des solides non polaires est attribuée aux forces d'interaction entre la surface du solide et les molécules d'adsorbat. On distingue deux catégories de forces d'adsorption, les forces physiques et chimiques. L'adsorption de solutés à partir de la solution par des adsorbants solides dépend beaucoup plus de l'adsorption physique que de l'adsorption chimique (30). Ces forces d'adsorption physiques sont attractives et d'origine électrostatique; on distingue une série de contributions, entre autres, le potentiel d'énergie dispersive $E_D = C/r^6$, dans laquelle C représente une constante et r la distance de séparation entre les molécules qui interagissent, et l'énergie de répulsion représentée semi-empiriquement sous la forme $E_R = B/r^{12}$. Dans l'énergie potentielle totale des interactions de van der Waals $E = E_D + E_R$, on remarque que l'énergie de dispersion est plus importante que la répulsion aux grandes distances.

1.3.2 Types d'isothermes d'adsorption

L'allure des isothermes d'adsorption donne une information qualitative sur le processus d'adsorption et sur l'étendue de la surface recouverte par l'adsorbat. Brunauer *et al.* (31) classa les isothermes d'adsorption selon cinq allures de base représentées à la figure 5. Les isothermes de type I sont associées aux systèmes où l'adsorption ne forme qu'une

monocouche. Les autres types d'isothermes impliquent la formation de multicouche. Les isothermes d'adsorption à partir de solution suivent le type I; cependant, sous certaines conditions, l'adsorption multicouche peut se produire. Les isothermes de type I sont souvent référées comme des isothermes de type Langmuir. Plusieurs modèles peuvent être utilisés pour la description des données d'adsorption. Ceux de Langmuir et de Freundlich sont les plus utilisés.

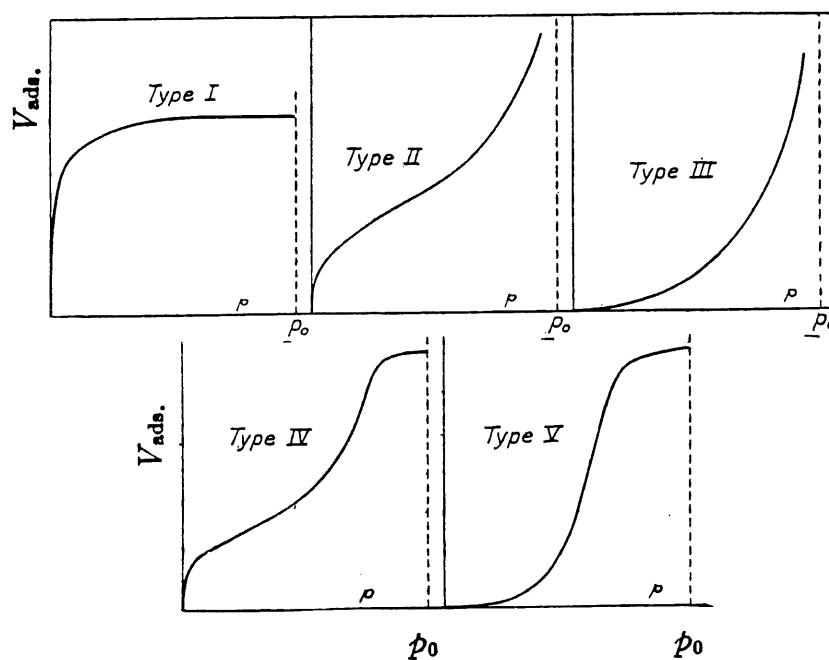


Figure 5: Isothermes d'adsorption selon la classification B.E.T. (31)

1.3.2.1 Isotherme d'adsorption de Langmuir

Les hypothèses de base qui soutiennent le modèle de Langmuir sont:

- les molécules sont adsorbées sur des sites définis sur la surface de l'adsorbant;
- chaque site peut accommoder une seule molécule (monocouche);

- la surface de chaque site est fixée uniquement par la géométrie de la surface;
- l'énergie d'adsorption est la même sur tous les sites. De plus, les molécules adsorbées ne migrent pas pour interagir avec les molécules avoisinantes.

Si on note la vitesse d'adsorption = $k_a P(1-\theta)$ et la vitesse de désorption = $k_d \theta$, à l'équilibre, le nombre de molécules à l'état adsorbé est constant.

$$k_a \cdot P \cdot (1 - \theta) = k_d \cdot \theta \quad [1.31]$$

Si on pose $b = k_a/k_d$, l'équation [1.31] devient

$$bP = \frac{\theta}{1 - \theta} \quad [1.32]$$

ou encore $\theta = \frac{bP}{1 + bP}$, plus connue sous le nom d'isotherme de Langmuir; b est la constante d'adsorption à l'équilibre. Pour l'adsorption à partir de la solution par des adsorbants solides, l'isotherme de Langmuir s'exprime ainsi:

$$X = \frac{X_m \cdot b \cdot C_e}{1 + bC_e} \quad [1.33]$$

$X = x/m$, X est la quantité de soluté adsorbée par unité de masse d'adsorbant m , C_e la concentration à l'équilibre du soluté, X_m la quantité de soluté adsorbée par unité de poids d'adsorbant requise pour former une monocouche, b une constante reliée à l'énergie libre d'adsorption (30).

$$b \propto \left(\exp\left(\frac{-\Delta G}{RT}\right) \right) \quad [1.34]$$

L'équation [1.33] indique que X s'approche de façon asymptotique vers X_m lorsque C_e tend vers l'infini. Pour linéariser les données, l'équation [1.33] donne la forme suivante

$$\frac{1}{X} = \frac{1}{X_m} + \frac{1}{C_e} \cdot \frac{1}{bX_m} \quad [1.35]$$

L'équation de Frumkin, appelée aussi équation FFG (Frumkin-Fowler-Guggenheim), a été spécifiquement développée pour tenir compte des effets latéraux à la surface (135):

$$\frac{\theta}{1-\theta} \cdot \exp(-2a\theta) = B[C_e] \quad [1.36]$$

où B représente la constante d'adsorption et a, le coefficient d'interaction. Si $a=0$, l'équation se réduit à l'équation de Langmuir; $a>0$, indique une attraction, $a<0$ indique une répulsion. Les valeurs de la constante d'adsorption B et du coefficient d'interaction a peuvent être déterminées à partir de l'intercept et de la pente de la droite qui résulte du relevé $\log[\theta/(1-\theta)]$ en fonction de θ .

1.3.2.2 Isotherme d'adsorption de Freundlich

L'équation de Freundlich est exprimée selon l'équation suivante:

$$\frac{x}{m} = KC_e^{\frac{1}{n}} \quad [1.37]$$

où x représente la quantité de soluté adsorbée, m , la masse d'adsorbant, K et $1/n$, des constantes caractéristiques du système. L'équation de Freundlich est une expression empirique qui tient compte de l'hétérogénéité de la surface ainsi que de la distribution exponentielle des sites et de leur énergie (30). La forme linéaire de l'équation de Freundlich s'écrit:

$$\log \frac{x}{m} = \log K + \frac{1}{n} \cdot \log C_e \quad [1.38]$$

1.4 Méthode d'évaluation de la cinétique de floculation

Diverses méthodes sont utilisées pour étudier les cinétiques de floculation. Des techniques telles la turbidimétrie ou les mesures d'extinction de la lumière, la diffusion de la lumière aux petits angles ainsi que l'ultramicroscopie ont été utilisées dans les investigations en cinétique de floculation (32). Récemment, la diffusion quasi élastique de la lumière a été appliquée pour étudier la stabilité des dispersions d'oxyde (33). Petkanchin *et al.* (32) ont étudié, en utilisant une technique électro-optique, la coagulation de particules sphériques monodisperses d'oxyde ferrique en présence d'un électrolyte bivalent. Les courbes de coagulation électro-optiques sont calculées théoriquement en supposant deux types d'agrégats: linéaires et compacts. Une bonne corrélation a pu être établie entre le calcul théorique et le résultat expérimental pour les petits agrégats.

Une technique basée sur la mesure des fluctuations de l'intensité de la lumière transmise à travers une suspension a aussi été utilisée pour évaluer la performance d'un polymère dans le processus de coagulation (34). Ainsi, l'auteur a pu établir une relation entre le ratio du r.m.s. (root mean square) des fluctuations de la moyenne de l'intensité transmise et la taille des particules. Il a été constaté que la valeur du r.m.s. croît lorsque l'agrégation se produit. Plusieurs types de compteurs de particules, tel celui basé sur le principe du Coulter (35),

ou le compteur Hiac basé sur le blocage de la lumière, ont aussi été appliqués pour suivre les changements dans la distribution de la dimension des particules. Tous ont produit une information valable.

Dans le cadre de ce travail, nous avons utilisé le compteur de particules Coulter pour évaluer la cinétique de floculation. Le but essentiel était de détecter les floes durant les premiers instants de formatio, ce que permettait cet appareil avec une bonne précision. Le compteur Coulter, breveté en 1953 , était initialement conçu pour le comptage des cellules d'hémoglobine (36). C'est un appareil qui permet la détermination du nombre et de la dimension des particules suspendues dans un liquide conducteur. Lorsqu'une particule passe à travers l'ouverture de la sonde, elle change l'impédance entre les électrodes et produit un pulse électrique de courte durée ayant une amplitude essentiellement proportionnelle au volume de la particule. La série de pulsations est mise à l'échelle, comptabilisée et accumulée dans divers canaux représentant des dimensions.

La méthode la plus commune de calibration de ces instruments est l'usage de particules sphériques (latex) de dimension uniforme. Après avoir déterminé la constante de calibration, l'axe des diamètres peut être divisé selon une échelle linéaire ou logarithmique. En coordonnées linéaires, la relation s'écrit:

$$d = \frac{(K_d \cdot X)}{J \cdot \sqrt[3]{I \cdot G}} \quad [1.39]$$

Dans cette expression, d représente le diamètre, K_d , la constante de calibration, X, le numéro de canal, J, le nombre total de canaux, I, le courant et G, le gain. L'expression ci-dessus définit la dimension associée au canal X comme le diamètre de la partie supérieure du canal. Ainsi, la taille du côté inférieur est obtenue en substituant X par X-1 et le milieu

du canal par X-0,5. Pour un capillaire donné, le seuil de détection correspond à 2% du diamètre de l'orifice, et le domaine de détection s'étend jusqu'à 60% de ce diamètre.

Le compteur Coulter génère toute une série de données sur chaque suspension analysée. La mesure du nombre total (N_t) de particules est faussée si deux ou plusieurs particules passent en même temps dans l'orifice de la cellule. Dans ce cas, un seul signal est détecté par l'appareil. Cet effet devient important avec l'accroissement de la concentration de particules, mais il peut être évalué statistiquement selon la probabilité que deux ou plusieurs particules se trouvent en même temps dans l'orifice; (N_{corr}) est ainsi obtenu. L'appareil ne donne pas de détail sur le nombre de particules pour les huit premiers canaux, correspondant aux particules les plus petites. Ainsi, pour les besoins de notre étude, on a défini un troisième paramètre, soit le nombre total calculé (N_{calc}) de particules, qui est la somme des nombres de particules des canaux 9 à 256 inclusivement.

Le volume total des particules V_t est obtenu en additionnant, pour chaque canal, le produit du nombre de particules N_i dans l'intervalle i par leur volume moyen V_i :

$$V_t = \sum_i V_i \cdot N_i \quad [1.40]$$

Le diamètre moyen D_m est calculé selon le même principe:

$$D_m = \frac{\sum_i D \cdot N_i}{N_{calc.}} \quad [1.41]$$

CHAPITRE 2

TRAITEMENT PHYSICO-CHIMIQUE

Le traitement de l'eau par floculation est d'usage très répandu. Ce traitement permet de réduire la couleur et la turbidité, normalement causées par les contaminants organiques et inorganiques, aux niveaux acceptables dans l'eau potable ou dans les eaux usées. Les coagulants peuvent être de nature organique ou inorganique. Les coagulants inorganiques les plus couramment utilisés sont les sels ferriques et l'alun. Récemment, d'autres polymères inorganiques ont été introduits, soit les polyaluminium-sulfates (PAS), les polyaluminium-chlorures (PAC) et les polyaluminium-silico-sulfates (PASS). Dans cette section, nous présenterons brièvement les éléments de chimie utiles à la compréhension du mode d'action de ces coagulants.

2.1 Les sels d'aluminium

Pour mieux optimiser le processus de coagulation par les sels d'aluminium, il est essentiel de bien comprendre les interactions entre les nombreux contaminants et les diverses espèces générées lorsque le coagulant est additionné à l'eau. Baes et Mesmer (37) rapportèrent des espèces monomériques, polymériques et un précipité solide. Il n'est cependant pas clair si les espèces monomériques sont plus actives dans l'élimination des contaminants que les espèces polymériques. Ceci est dû au manque de procédures analytiques pour la détermination des types de produits d'hydrolyse (38). Le principal obstacle, pour les quelques méthodes disponibles, est le temps requis entre l'échantillonnage et la détermination des espèces (39,40). Plusieurs méthodes requièrent plus de temps pour la préparation de l'échantillon ou l'analyse, comparé à la courte durée de vie des produits (41).

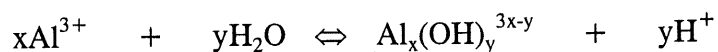
2.1.1 Nature chimique

Les sels d'aluminium sont les coagulants les plus largement utilisés aux États-Unis (42). Leur usage dans la clarification de l'eau a été breveté en 1866 par Bird (43); on rapporte néanmoins qu'une partie de cette technologie était déjà connue des Romains.

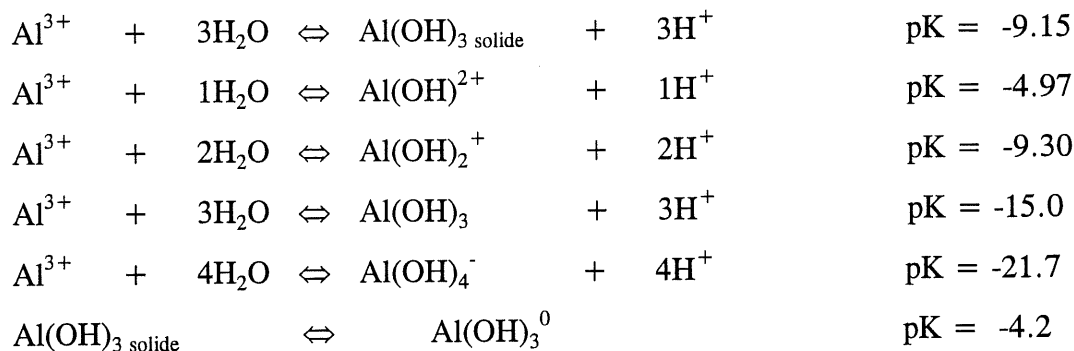
Les aluns sont des composés du sulfate d'aluminium avec des sulfates alcalins, de formule générale $MAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$, où M représente un cation métallique quelconque. Le terme «alun ordinaire» réfère en général à l'alun potassique $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ ou à l'alun ammoniacal; le terme est aussi appliqué au sulfate d'aluminium commercial (44). Le sulfate d'aluminium de qualité commerciale est un sel hydraté de formule chimique $Al_2(SO_4)_3 \cdot 14H_2O$. Ce sel apparaît légèrement efflorescent, incolore, inodore, et il cristallise dans la structure monoclinique, de densité $1,69g/cm^3$. Le sulfate d'aluminium de grade technique est produit sous deux formes: une forme solide partiellement déshydratée $Al_2(SO_4)_3(14-18H_2O)$ à 15-17% équivalent en Al_2O_3 , et une solution aqueuse contenant 27% p/p $Al_2(SO_4)_3$, soit 8,3% p/p en Al_2O_3 .

2.1.2 Réactions mises en jeu

Lorsque des sels d'aluminium sont additionnés à l'eau, plusieurs paramètres physico-chimiques déterminent la formation des espèces d'aluminium. L'ion Al^{3+} s'hydrate et réagit pour former des espèces monomériques, polymériques et un précipité solide (37). La réaction d'hydrolyse peut être écrite de la façon suivante:



L'ion Al^{3+} existe en milieu acide et est présent sous forme d'acquocomplexe octaédrique (45,46). Pour $x=1$, une série de monomères peuvent se former selon les équilibres suivants:



Les distributions des monomères en fonction du pH sont représentées à la figure 6.

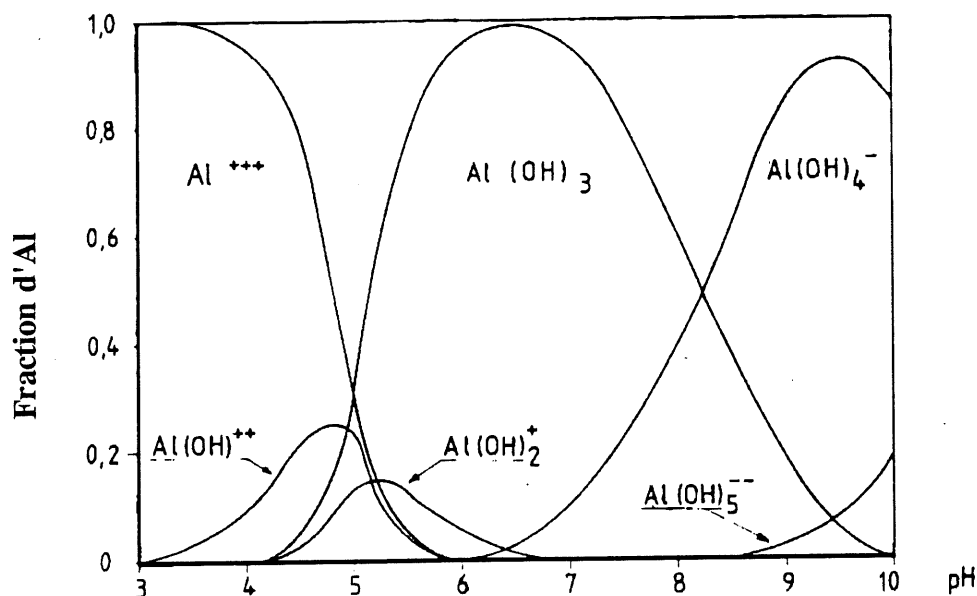


Figure 6: Hydrolyse de l'aluminium dans une solution de perchlorate d'Al 10^{-4}M (5)

L'espèce $\text{Al}(\text{OH})_3 \text{ solide}$ existe sous diverses formes; on distingue la bayerite, la gibbsite et la norstrandite, dont les K_{ps} peuvent varier de 10^{-32} à 10^{-16} (45,47,48) et sous la forme d'un gel $\text{Al}(\text{OH})_3^0$, dont le K_{ps} varie entre $10^{-6.42}$ et $10^{-10.8}$ selon les conditions expérimentales. Si les trois premières formes sont cristallines, la dernière est amorphe et a tendance à se

polycondenser (49,50). Le caractère amorphe serait dû aux nombreuses inclusions d'eau qui empêcheraient la cristallisation (50,51). L'espèce $\text{Al}(\text{OH})_3$ mène à la formation d'un polycondensat, appelé particule primaire, de diamètre de 100 à 250 Å (50,52,53). La formation de dimères est généralement acceptée (45,50,54,55). La formation des monomères et des dimères survient dans un laps de temps compris entre 10^{-4} à 1 seconde (28,41,49,53,56). Les polymères d'ordre supérieur sont susceptibles de se former à condition de procéder à une hydrolyse partielle, lente et contrôlée sous forte agitation (56,57,58). Cette formation a lieu, par exemple, suite à l'ajout d'une base (NaOH) à une solution d'aluminium de concentration supérieure à 10^{-3}M (45,53,59). Si l'ajout est rapide et que la concentration des cations est inférieure à 10^{-4}M , la polymérisation à faible pH est pratiquement inexistante (45,60). On peut établir une corrélation entre le pH et le rapport molaire $r_{\text{OH}/\text{Al}}$. Un rapport molaire $r_{\text{OH}/\text{Al}}=2,5$, par exemple, signifie que 50% des espèces sont $\text{M}(\text{OH})_2^+$ et que 50% sont $\text{M}(\text{OH})_3$. Selon la réaction générale, la charge moyenne portée par le cation est alors $0,5^+$ ($\text{M}(\text{OH})_{2,5}^{0,5+}$). Ainsi, on remarque que plus $r_{\text{OH}/\text{Al}}$ est grand, plus la proportion des espèces insolubles est grande (51,59). Au fur et à mesure que le pH augmente, c'est-à-dire $r_{\text{OH}/\text{Al}}$ augmente, une phase solide apparaît dans le système.

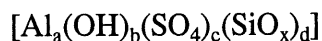
2.2 Les coagulants d'aluminium basiques

L'utilisation répandue de l'alun dans le traitement des eaux est subordonnée à ses propriétés remarquables. Cependant, ce coagulant semble déficient dans ses performances en eau froide, et il demande un apport important d'alcali pour maintenir le pH constant lors de son utilisation. La recherche d'alternatives a porté du côté des composés d'aluminium partiellement neutralisés. Ces composés sont partiellement hydrolysés et ont pour formule brute $(\text{Al})_a(\text{OH})_b(\text{X})_c$. Quand X représente l'ion sulfate, il s'agit des polyaluminium-sulfates ou PAS; quand X est un chlorure, on distingue les polyaluminium-chlorures ou PAC.

Les méthodes traditionnelles de préparation des polyaluminium-sulfates sont la neutralisation partielle du sulfate d'aluminium jusqu'à un pH 3.5-4.3 avec des produits alcalins tels la chaux, la soude caustique, le carbonate de sodium, l'hydroxyde d'ammonium, etc. Le pH 3.8 est préférable, car les hydroxydes d'aluminium ne précipitent pas en dessous de ce pH. Cependant, ces solutions d'aluns basiques sont relativement instables et tendent à précipiter après quelques jours. Pour remédier à ce problème, beaucoup d'études de méthodes de stabilisation de ces composés ont été entreprises; par exemple:

- l'incorporation d'un stabilisant au début ou pendant la réaction, tel que le phosphate (61), le chlorure, l'acide citrique, le sorbitol ou les sels de sodium de borate, de citrate, de gluconate, de tartrate, etc. (162);
- le développement d'un nouveau procédé de fabrication avec agitation rapide (high shear) pendant l'étape de neutralisation par la société Les Produits chimiques Handy.

Cependant, malgré toutes ces modifications, la stabilité de ce type de produit est prolongée de quelques semaines uniquement. Des travaux récents ont permis la mise au point d'un nouvel alun basique stabilisé par l'incorporation de silicates (43,162). Le problème de la stabilité des polyaluminium-sulfates (PAS) était contourné. Le produit obtenu est un polyaluminium-silico-sulfate (PASS) composé de polymères que l'on peut représenter selon la formule générique suivante:



La solution de PASS avec un rapport molaire Si/Al de l'ordre de 5%, contenant l'équivalent de 8 à 9% de Al_2O_3 et un degré de neutralisation $r=1,5$ (ou une basicité de 50%), ne montre aucun signe de précipitation après trois mois à la température de la pièce (40). Au sens thermodynamique, le PASS est métastable, mais du point de vue cinétique, il est plus stable que le PAS et a beaucoup d'avantages par rapport à l'alun (43).

2.3 Caractérisation des espèces d'aluminium

Les espèces en équilibre, dans une solution d'Al partiellement neutralisée, sont représentées selon une nomenclature simplifiée qui indique leur degré de neutralisation et de polymérisation, de même que leur charge: Al^{3+} : [1,0], $\text{Al}(\text{OH})^{2+}$: [1,1], $\text{Al}(\text{OH})_2^+$: [1,2], $\text{Al}_2(\text{OH})_2^{4+}$: [2,2]. Pour une espèce quelconque [a,b], a et b représentent respectivement les coefficients stoechiométriques de Al et de OH. Le degré de neutralisation $r = \text{OH}/\text{Al}$ est donné par b/a et la charge du complexe est obtenue selon $3a-b$. Le pourcentage de basicité, également utilisé pour caractériser un alun basique, est simplement $100b/3a$ (43). La performance de ces produits semble supérieure à celle de l'alun dans la mesure où leur hydrolyse nécessitera moins d'alcali. Étant partiellement hydrolysés, les groupements hydroxydes ont la possibilité de former un pont avec un deuxième aluminium en partageant un deuxième doublet d'électrons de l'oxygène (46,59,62).

La distribution de la masse molaire des polymères dépend du rapport molaire $r_{\text{OH}/\text{Al}}$ (53,63,64,65,66), de la concentration initiale de l'aluminium et du taux d'addition de la base (67). Elle a tendance à évoluer avec le temps, à cause du caractère métastable des polymères; la masse molaire des polymères augmente jusqu'à ce qu'il y ait précipitation (56,68). Le mode de précipitation, dans le cas des PASS, est dû au processus de vieillissement Ostwald (69). D'autres paramètres externes qui peuvent affecter la stabilité sont la composition ionique, la température, ou un faible changement de pH (4).

L'espèce Al_{13} (figure 7), la mieux documentée, porte une charge de 7^+ ou 8^+ tout dépendant des auteurs. L'espèce Al_{13} se forme entre 1 et 24 heures et représente 80 à 100% des espèces présentes dans la solution de 0,1 à 0,01M en Al et à $r=1,8-2,3$ (53,64,68). L'ion sulfate, introduit avant l'hydrolyse, influence grandement la spéciation de Al(III); il inhibe la formation de Al_{13} et accélère la formation de bayerite (51); l'ion SO_4^{2-} . De Hek *et al.* (51) ont formulé l'hypothèse que l'ion sulfate catalyse la nucléation des $\text{Al}(\text{OH})_3$ en

écranant les charges positives portées par les oligomères. Ainsi, la floculation débute à un $r_{\text{OH/Al}}$ de 0,5, alors qu'en absence de sulfate, elle débute à un $r_{\text{OH/Al}}$ de 2,5.

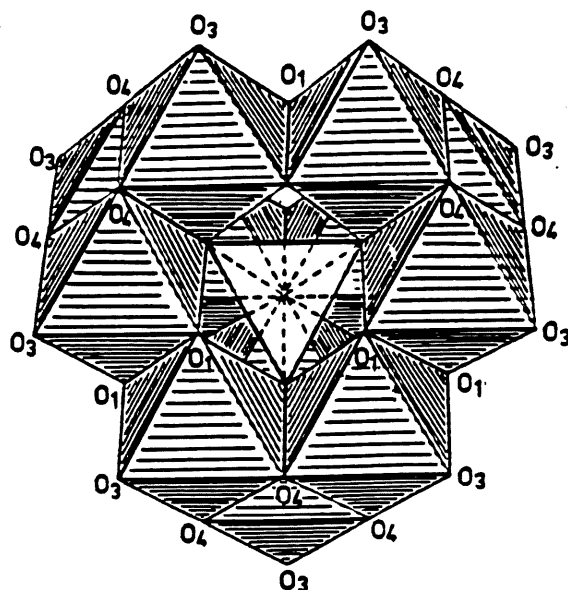


Figure 7: Structure de l'espèce Al_{13} (43)

Les espèces d'aluminium (monomères, polymères et solide) peuvent être quantifiées à partir de techniques de séparation et d'interactions chimiques. En matière de caractérisation, Smith et Hem (70) et Turner (71) présentent des méthodes identiques en principe, basées sur l'analyse spectrophotométrique; ils divisent les espèces en trois catégories: Al^a , Al^b , Al^c . La méthode au feron-orthophénantroline (72) permet de différencier les trois catégories l'une de l'autre, et ce, grâce à leur vitesse de réaction avec le feron. Al^a , l'espèce monomérique, réagit presque instantanément avec le feron (moins de 30 secondes). Al^b , qui consiste en des espèces polymériques métastables, réagit avec une vitesse intermédiaire (moins d'une heure). Al^c , la fraction qui réagit le plus lentement, consiste en un matériel solide initialement amorphe qui devient cristallin. Grâce aussi à diverses techniques d'analyse, certaines espèces ont pu être décelées et caractérisées; c'est le cas de l'ion $[\text{Al}_{13}]^{4+}$, identifié grâce à une résonance distincte due à l'unité centrale AlO_4 .

Akitt et Farthing (73) ont, en effet, grâce à l'usage de la RMN, confirmé l'existence de l'espèce mentionnée. Une étude plus récente de Bottero *et al.* (74), par RMN et potentiométrie sur le système AlCl_3 , a permis de conclure à l'existence des espèces [1,0], [1,1], [2,y] et [13,32] où «y» définit une série de dimères. L'étude potentiométrique de Brown et Sylva (75) sur $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ a abouti à l'identification des espèces [1,1], [1,2] et [3,4] et des polymères contenant entre 6 et 14 atomes d'aluminium, probablement l'espèce [13,32]. Enfin, des résultats de dosages potentiométriques également récents de Venturini et Berthon (76) suggèrent que l'hydrolyse de AlCl_3 0.1M dans du NaCl 0.15M mène aux espèces [1,1], [1,3], [1,4], [3,11], [6,15] et [8,22]. Bradley *et al.* (77) ont identifié l'espèce [13,32] par spectrophotométrie infrarouge sur du solide obtenu par précipitation à $r_{\text{OH/Al}}=2,4$. Men *et al.* (56) ont appliqué la technique d'ultrafiltration pour caractériser les espèces d'aluminium. Ils rapportèrent la présence de particules colloïdales dans des PAS de concentration 0,3-0,7M et un $r_{\text{OH/Al}}=1,25-2,0$.

La diffusion dynamique de la lumière a aussi été appliquée à des solutions de chlorure d'aluminium dans un mélange eau/alcool pour confirmer la présence de trois principales espèces de particules, différentes par leur dimension (78).

2.4 Influence des contaminants sur la coagulation

Dans les procédés classiques de traitement d'eau, ce sont les précipités complexes de $\text{Al}(\text{OH})_3$ qui promeuvent la floculation. Ces précipités sont amphotères et tendent à se dissoudre lorsque le pH croît au-dessus ou décroît au-dessous du pH correspondant au minimum de solubilité, d'où l'importance de maintenir la capacité tampon de l'eau. La présence des contaminants organiques ou inorganiques dans l'eau modifie le processus de coagulation-floculation. Dans le tableau 1, nous avons tenté de récapituler l'ensemble des mécanismes d'interaction entre les contaminants et les coagulants inorganiques.

Tableau 1: Mécanismes d'interaction entre les contaminants et les coagulants inorganiques

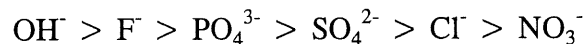
Contami.	(ppm)	pH	Mécanisme	Référence
F ⁻		↓pH	complexation	79,80
Cl ⁻	<2000	non	inerte	52
Cl ⁻	>2000	↓pH	faible adsorption	80
NO ₃ ⁻	<2000	non	inerte	52
NO ₃ ⁻	>2000	↓pH	faible adsorption	80
CO ₃ ²⁻	haute		peu d'effet	81
SO ₄ ²⁻	faible	↓pH	effet catalyseur pour la formation de M(OH) _{3s} et M(OH) ₃ ⁿ⁺ et inhibiteur pour les espèces cationiques	42,51,54,79
SO ₄ ²⁻	240-290	↓pH	adsorption limitant pouvoir flocculant	79,80,82
SO ₄ ²⁻	haute	↓pH	complexation	
PO ₄ ³⁻	1-6	↓pH	complexation	80
P ₃ O ₁₀ ⁵⁻	1	↓pH	complexation	80
Salicylate			complexation	83
A. humique			1) complexation stoechiométrique avec les espèces cationiques pour former humates d'Al. insolubles, 2) complexation non stoechiométrique à la surface des Al(OH) ₃ ⁿ⁺ , 3) adsorption non stoechiométrique sur Al(OH) ₃ , 4) adsorption non stoechiométrique d'humates d'Al insolubles sur Al(OH) ₃	42,54,84,85,86,87,88,89,90,91.
Lignine		pH=2,8	réaction stoechiométrique entre Al ³⁺ et les acides carboxyliques pour former des sels	92
Lignine		pH > 2,8	OH ⁻ compétitionne A ⁻ formation sels insolubles	92
Tensioactif			1)échange d'ions, 2) interaction chaîne-chaîne, formation hémimicelles, 3) répulsion électrostatique	93,94,95
Kaolin	faible.	pH < 5	pas complexation; compression de la couche diffuse	96
Kaolin	usuelle	5,5-7,5	adsorption de M(OH) ₃ ⁿ⁺ à la surface de l'argile et précipitation	82
Kaolin		pH > 8	pontage, prépolymérisation plus efficace	54,80,82
				5,97

2.4.1 L'influence des anions

En présence d'anions fortement coordonnés, moins d'ions hydroxydes sont requis pour précipiter l'aluminium à cause du fait que ces anions neutralisent toujours une partie de la charge de l'ion aluminium; ils occupent ainsi les sites que devaient occuper ordinairement

les ions hydroxydes. La stabilité et la solubilité des espèces d'aluminium sont fortement affectées par la présence des anions, ce qui a comme conséquence un effet sur le processus de coagulation.

Les anions interagissent avec la surface de deux façons, soit par les forces électrostatiques et de van der Waals, soit par adsorption spécifique. Lorsque les forces électrostatiques prévalent, la valence des anions influence leur degré d'interaction avec les hydroxydes selon la règle de Schulze et Hardy (58,98,99). Par contre, dans le cas d'une adsorption spécifique, les forces à courte distance, comme les liaisons chimiques, sont impliquées. La formation d'un lien de coordinence peut impliquer un échange de ligand. L'affinité relative de divers ligands pour l'hydroxyde d'aluminium est bien connue (63,100) et est établie comme suit:



En 1946, Marion et Thomas (101) ont développé une théorie pour expliquer l'effet des anions sur le pH du maximum de précipitation de $\text{Al}(\text{OH})_3$. Ils ont suggéré la formation de complexes dont la stabilité et la solubilité sont fortement dépendantes des autres anions présents. Un mécanisme avancé pour expliquer l'influence de l'anion est basé sur la basicité de l'anion, son affinité à se lier à l'aluminium et sa résistance au déplacement par l'ion hydroxyde. La règle formulée est la suivante:

- si l'anion est un coordinaat très fort avec l'aluminium et n'est pas déplacé par l'ion OH^- , le pH de précipitation optimum chute brusquement lorsqu'on augmente la concentration de l'anion;
- si l'anion est un coordinaat très fort avec l'aluminium mais peut être déplacé par l'ion OH^- , le pH de précipitation optimum croît avec un anion très basique et décroît avec un anion faiblement basique;

- si l'anion est seulement un très faible coordinaat avec l'aluminium, il n'exerce qu'un léger effet sur l'optimum de précipitation, généralement en direction des valeurs basses de pH.

L'ion nitrate est reconnu pour être un coordinaat faible avec l'aluminium, s'adsorbant donc faiblement sur $\text{Al}(\text{OH})_3$. L'ion sulfate s'adsorbe fortement, formant une surface chargée négativement, ce qui a pour effet d'intensifier l'adsorption de l'aluminium et la croissance des particules. Les chercheurs ont aussi observé qu'en présence de sulfates, une quantité moindre d'alcali est nécessaire pour produire un précipité visible, comparativement aux nitrates et aux chlorures, car c'est un anion polyvalent tétraédrique; le sulfate tend à lier les polymères ensemble mais dans un arrangement aléatoire (42).

Miller (101) a constaté que les sulfates, chlorures et phosphates affectent le pH optimal de la coagulation par les sels d'aluminium. Les sulfates, entre 25 et 250 ppm, ont tendance à élargir la plage de la coagulation rapide vers le côté acide. L'effet d'élargissement augmente avec l'augmentation de la concentration de l'ion sulfate. Les ions chlorures et nitrates sont relativement inertes; ils ont un caractère basique très faible et ont peu d'affinité pour l'aluminium. Même à des concentrations relativement élevées, ils n'ont pas d'influence ni sur l'hydrolyse ni sur la floculation de Al^{3+} (45,51,59).

L'enlèvement des phosphates des rejets industriels a été intensément étudié (100). Malgré les nombreuses investigations, on ne connaît pas encore précisément la nature de l'interaction entre l'aluminium et l'ion phosphate. Cette interaction est complexe à cause du fait que les coagulants existent sous forme polymérisée (102). Il est acquis que son enlèvement dépend de l'ordre d'addition des réactifs; il est moins efficace sur les floes préformés que sur les floes *in situ* (62,103,104); il semble aussi que la complexation soit l'interaction prédominante (62,100,102-105) à cause de la capacité des phosphates à former des complexes avec de nombreux métaux, entre autres, avec l'aluminium (106). Certains

auteurs préconisent une adsorption électrostatique du phosphate sur les hydroxydes métalliques (28,60,106).

2.4.2 Les substances humiques

Les substances humiques sont des macromolécules acides, hétérodisperses, colorées et chimiquement complexes. On les retrouve dans le sol, les sédiments et l'eau. On les définit par des procédures opérationnelles. Ces substances sont solubles dans une solution 0.1N NaOH; lorsqu'elles précipitent dans une solution à pH 2, on distingue l'acide humique. Par contre, lorsqu'elles restent en solution, on distingue l'acide fulvique (83). Leur réactivité est attribuée aux groupements carboxyles et phénoliques qui réagissent avec les métaux en trace dans l'environnement ainsi qu'avec les sels d'aluminium dans le traitement de l'eau (42). Dans l'élimination des acides humiques par l'aluminium, les mécanismes proposés sont la neutralisation de charge et la précipitation, l'adsorption et la précipitation simultanée (42). En général, dans l'industrie du traitement des eaux, les composés organiques d'origine humique sont en partie éliminés par réaction avec un sel hydrolysé d'aluminium.

Lorsqu'un sel d'aluminium est dilué à $\text{pH} > 5$ en présence de molécules organiques anioniques, plusieurs réactions peuvent se produire (83). Le mécanisme de neutralisation se rapporte à la réaction entre les polymères d'aluminium cationiques solubles et les substances humiques anioniques solubles. Ainsi une stoechiométrie devrait exister entre le dosage de coagulant et la concentration de substances humiques. L'adsorption des substances humiques sur les surfaces résulte des forces physiques ou chimiques. La précipitation simultanée peut être considérée comme la réaction simultanée des différentes molécules de substances humiques avec l'ensemble des polymères d'aluminium et de $\text{Al}(\text{OH})_3$ solide. Si la cinétique de formation de $\text{Al}(\text{OH})_3$ est rapide dans une eau minérale, la présence de molécules organiques peut retarder la formation de floccs.

Dans le cas des polyaluminium-chlorures, les réactions mises en jeu en présence de molécules organiques sont des réactions de complexation avec le cation Al_{13} et/ou d'adsorption sur les précipités d' Al_{13} (81,107). L'intérêt à utiliser ce type de coagulant est que les espèces actives présentes dans les solutions mères ne sont pas structurellement modifiées lors du traitement. Ainsi, il est possible de contrôler la stoechiométrie des produits formés avec la matière organique. Les complexes formés avec Al_{13} sont stables ($K > 10^{20}$) et la cinétique de complexation est rapide ($t_{1/2} < 0,06s$). Néanmoins, la connaissance des mécanismes d'interaction et des paramètres relatifs est nécessaire pour mieux optimiser l'enlèvement de la matière organique par des coagulants minéraux. À $pH < 6$, l'élimination de la matière organique anionique est obtenue par neutralisation de charge, c'est-à-dire que la dose optimale de coagulant correspond à l'annulation de la charge anionique (54,108). À $pH > 6$, l'élimination de la matière organique est obtenue essentiellement par adsorption sur des floes d' Al_{13} (54,83,109). Dans ce dernier cas, ce sont les interactions de surface qui gouvernent l'élimination. Elles sont limitées par la densité de sites actifs et par l'extension de la surface des floes (64).

2.4.3 Les tensioactifs

Pour ce qui est des tensioactifs, leur adsorption à l'interface solide-liquide est contrôlée par trois facteurs, à savoir: la nature chimique de l'espèce qui s'adsorbe, les propriétés de la solution et la nature de la surface du solide sur laquelle le tensioactif s'adsorbe. L'isotherme d'un tensioactif ionique sur la surface d'un solide chargé positivement a une forme typique en S (93). L'adsorption se produit d'abord par échange d'ions, sans contribution apparente de la chaîne; il s'en suit une nette augmentation dans l'adsorption à cause de l'interaction chaîne-chaîne et formation d'hémimicelles; à la fin, l'adsorption est gouvernée par la répulsion électrostatique entre les ions qui entrent en contact avec le solide chargé (94).

2.4.4 La lignosulfonate

La lignosulfonate est un sous-produit des usines de pâtes et papier. Elle est obtenue à partir de la liqueur de bisulfite (procédé au bisulfite). Elle peut être aussi obtenue à partir d'une réaction de sulfonation de la lignine; comparativement à celle-ci, la lignosulfonate est soluble dans l'eau. Les contre-ions monovalents de la lignosulfonate sont plus ou moins dissociés de la matrice de polymère en milieu aqueux; par contre, les polycations, tels les métaux de transition (Cr, Fe, ...), sont très liés avec les groupements sulfonates, carboxyles et hydroxyles, par coordination et/ou chélation. Dans les solutions aqueuses, les charges négatives sont généralement neutralisées; ainsi, les polymères seront moins chargés (134).

La lignosulfonate garde les mêmes caractéristiques ainsi que toute la complexité de la lignine. Beaucoup de travaux ont été faits pour élucider la structure de la lignosulfonate (110-114). Mothershead *et al.* (114) ont isolé et identifié des unités monomères des lignosulfonates obtenues à partir d'un type de bois, le «Red Alder» (*Alnus Rubra Bong*). Ainsi, la préparation des lignosulfonates se fait par chauffage des morceaux de bois de Red Alder dans une solution aqueuse de bisulfite de sodium. Les auteurs ont distingué une série de lignosulfonates monomériques à partir de la matrice de base montrée à la figure 8. Les groupements R_1 et R_2 sont présentés au tableau 2.

Le vinyl syringyl sulfonate apparaît comme étant le constituant monomérique majeur de la lignosulfonate obtenue après la première étape de sulfonation.

2.4.4.1 Caractérisation et propriétés des lignines et de ses dérivés

Une première caractérisation de la lignine et de ses dérivés peut être faite grâce à l'analyse élémentaire et à la détermination des groupements méthoxy. Le tableau 3 reporte un

ensemble de données obtenues pour quelques lignines et lignosulfonates (115).

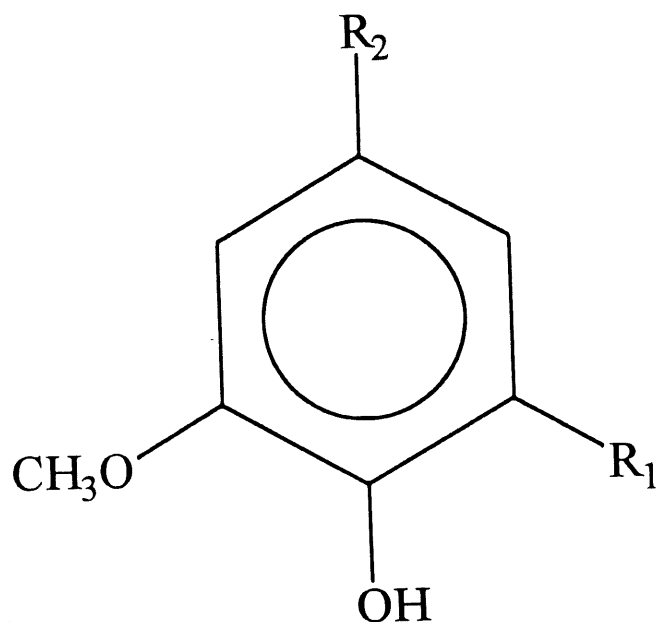


Figure 8: Matrice de base des monomères de lignosulfonate (114)

Tableau 2: Monomères de lignosulfonate selon les groupements R_1 et R_2 (114)

Cas	R_1	R_2	Monomère
I	H	$CH(SO_3Na)CH=CH_2$	vinyl vanillyl sulfonate
II	OCH_3	$CH(SO_3Na)CH=CH_2$	vinyl syringyl sulfonate
III	H	$CH-CH-CH_2SO_3Na$	coniferyl sulfonate
IV	OCH_3	$CH-CH-CH_2SO_3Na$	sinapyl sulfonate
V	H	$CH(SO_3Na)CH_2.CHO$	coniferaldehyde sulfonate
VI	OCH_3	$CH(SO_3Na)CH_2.CHO$	sinapaldehyde sulfonate

Tableau 3: Composition de quelques lignines (115)

Nature	Espèce	% C	% H	% O	% OCH ₃	Autres
Lignine Kraft	<i>Pinus spec.</i>	65,9	5,8	25,9	14,0	1,6 S
Lignine Kraft	<i>Pinus taeda</i>	58,3	4,6	21,6	13,4	2,1 S
Lignosulfonate	<i>Picea abies</i>	51,5	5,9	37,7	11,4	7,0 S
Lignosulfonate	<i>Fagus sylvatica</i>	46,8	5,4	43,3	14,3	6,0 S

La spectroscopie UV est une technique bien établie, aussi bien pour l'identification que pour la détermination quantitative de la lignine. Elle est aussi utilisée pour caractériser la structure de la lignine (116). Le spectre typique de la lignine (figure 9) comprend un maximum aux environs de 280 nm, suivi d'un épaulement plus ou moins prononcé dans la

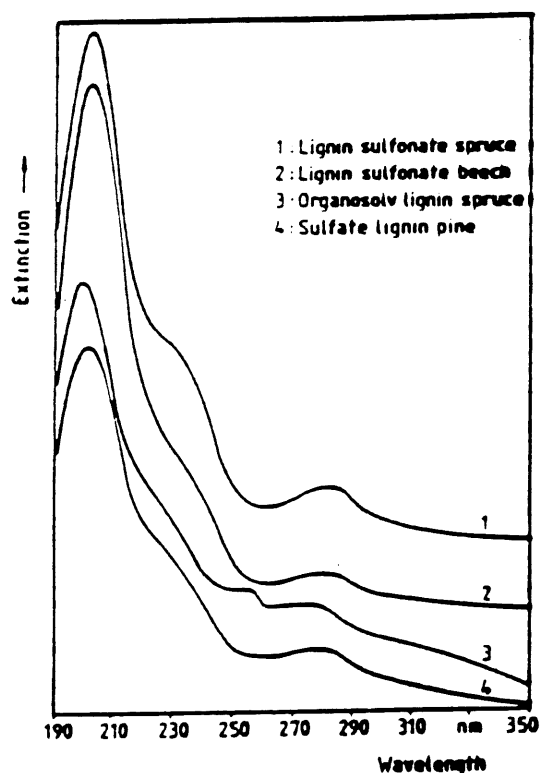


Figure 9: Spectres UV de lignosulfonates et de lignines (115)

région de 230 nm. Un second maximum avec une valeur élevée du coefficient d'extinction apparaît entre 200 et 208 nm. Contrairement à la lignine de bois mou, avec un maximum de 280 nm, les lignines de bois dur montrent un déplacement du maximum d'absorption vers 275-277 nm. Les coefficients d'absorption de quelques lignines dans cette région du spectre sont présentés au tableau 4. Ces coefficients d'extinction peuvent être fortement influencés par la contamination des produits de dégradation des polysaccharides (par exemple, furfural, hydroxyméthylfurfural) qui ont, eux aussi, leur maximum d'absorption à 280 nm (117).

Tableau 4: Coefficients d'absorption UV dans la région de 280 nm de lignines et de lignosulfonates (115)

Lignine	Coeff. d'absorption (l.g ⁻¹ cm ⁻¹)	Solvant
MWL spruce	19,0	Alkali / eau
EIL spruce	12,5	Dioxane / eau
Lignine Kraft pine	24,6	Eau
Lignosulfonate beech	10,4	Eau
Lignosulfonate softwood	11,9	Eau
Lignosulfonate spruce	11,9	Eau

La spectroscopie infrarouge des lignines est principalement une méthode de caractérisation qualitative, et seuls quelques essais ont été tentés pour évaluer quantitativement les bandes spéciales (115). La détermination quantitative de la lignine par l'évaluation des bandes de vibration des noyaux aromatiques à 1510 cm⁻¹ et 1600 cm⁻¹ a été appliquée à des composés modèles de lignine (115). Les spectres IR des lignines montrent plusieurs bandes d'absorption assignées empiriquement à des groupements structuraux, basées en partie sur une multitude de résultats obtenus à partir de composés modèles et de lignine (115,116). L'intensité de ces bandes, cependant, est fortement influencée par les substituants du noyau

aromatique (115). Le groupement sulfonate dans les lignosulfonates apparaît aux environs de 1200 cm^{-1} .

2.4.4.2 Interaction de la lignosulfonate

La lignosulfonate, tout comme la lignine (118,119), peut avoir une activité de surface notable, tout dépendant de sa concentration dans l'eau et de son pH. Les théories colloïdales prédisent que les petits colloïdes sont attirés par les plus larges, même lorsqu'ils portent la même charge (120), comme c'est le cas pour la bentonite et la lignosulfonate. Dans une étude portant sur l'adsorption de lignosulfonates de sodium sur le kaolin, il a été montré que les lignosulfonates sont adsorbées en une couche monomoléculaire sur les arêtes des surfaces des particules de kaolin. Les lignosulfonates ne s'adsorbent pas sur le kaolin à partir de solutions alcalines (121). L'étude des interactions de lignosulfonates avec divers degrés de sulfonation sur le lindane et sur l'éthirimol montre que le potentiel zêta croît lorsque le degré de sulfonation augmente pour le lindane, alors qu'avec l'éthirimol, le degré de sulfonation a peu d'effet sur le potentiel zêta (122).

Les propriétés floculantes de diverses lignosulfonates ont été examinées. Il a été trouvé que les polymères de faible masse molaire, en présence d'alun, agissent comme dispersants à toute concentration. Au contraire, les lignosulfonates ayant une viscosité intrinsèque plus grande que $0,11\text{ dl/g}$ agissent comme floculants aux faibles concentrations et comme dispersants aux concentrations élevées. La vitesse de floculation augmente avec la masse molaire du polymère et est grandement favorisée par la présence de l'alun. La réduction du pH favorise les propriétés dispersantes des lignosulfonates de faible masse molaire (123). L'effet floculant des lignosulfonates de haute masse molaire peut être expliqué par leur action de pontage. Les molécules de haute masse sont suffisamment longues pour s'adsorber sur les surfaces des particules adjacentes, formant un pont pour promouvoir la floculation.

CHAPITRE 3

MATÉRIEL ET MÉTHODES

Ce chapitre comporte divers volets. On y présente d'abord les caractéristiques des coagulants retenus dans le cadre de ce travail ainsi que de celles la lignosulfonate et de ses diverses fractions étudiées. Les détails expérimentaux des techniques de caractérisation sont aussi abordés. Les protocoles inhérents aux essais de floculation et à la détermination des isothermes d'adsorption sont ensuite présentés. Le compteur de particules Coulter est présenté brièvement avec ses limites de reproductibilité et de sensibilité.

3.1 Produits chimiques

La liste des produits chimiques utilisés au cours de cette étude est présentée au tableau 5. Les coagulants utilisés sont le PASS, l'alun et le PAC. Le PASS et l'alun ont été fournis par la compagnie Les Produits chimiques Handy, alors que le PAC ainsi que l'ensemble des coagulants qui en dérivent (divers rapports Si/Al) ont été synthétisés à notre laboratoire. Les caractéristiques du PASS, de l'alun ainsi que celles des différents PAC sont présentées au tableau 6. Les pourcentages d' Al_2O_3 ainsi que des autres éléments ont été déterminés par spectrométrie d'émission plasma (ICP pour Inductively Coupled Plasma) alors que la basicité a été mesurée par titrage volumétrique (4,69).

3.2 Caractérisation de la lignosulfonate

Une caractérisation physico-chimique a été réalisée sur la lignosulfonate utilisée dans cette étude ainsi que sur ses fractions < 300 kD, < 10 kD et < 1 kD obtenues par ultrafiltration.

Tableau 5: Produits chimiques utilisés

Nomenclature	Produit	Source	Pureté %
Carbonate de sodium	Na_2CO_3	Anachemia	99,7-100,3
Nitrate de sodium	NaNO_3	Anachemia	ACS
Sulfate de sodium	Na_2SO_4	B.D.H	ACS
Chlorure de sodium	NaCl	B.D.H	ACS
Phosphate de sodium	NaH_2PO_4	Anachemia	99
Sulfate de magnésium	$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	B.D.H	98-102
Chlorure de magnésium	$\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	JT.Baker	99,7
Bicarbonate de sodium	NaHCO_3	B.D.H	99,7-100,3
Hydroxyde de potassium	KOH	B.D.H	85,0
Nitrate de potassium	KNO_3	Fisher	ACS
Sulfate d'aluminium	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(14-18)\text{H}_2\text{O}$	Anachemia	98,0
Dodécylbenzène sulfonate de sodium	$\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{Na}$	Aldrich	-
Acide humique	-	Fluka	-
Lignosulfonate de sodium (LSN)	-	Tembec	-
Poly(diallyldiméthylammonium chlorure) (PDAC)	$[\text{C}_8\text{H}_{16}\text{N}^+\text{Cl}^-]_n$	Polysciences	20%
Poly(éthylène sulfonate de sodium) (PES)	$[\text{C}_2\text{H}_3\text{SO}_3\text{Na}]_n$	Polysciences	25%
Triéthylène tétraamine tetrahydrochlorure (TETA)	$\text{C}_6\text{H}_{22}\text{N}_4\text{Cl}_4$	Aldrich	97%

Les méthodes de caractérisation que nous avons retenues sont l'analyse chimique élémentaire, l'ultraviolet, la résonance magnétique nucléaire et l'analyse thermique. L'ultrafiltration est utilisée comme méthode analytique pour déterminer la distribution de

grosseur des polymères en solution et comme méthode préparative, pour séparer un polymère polydisperse en des fractions de masse molaire bien définie.

Tableau 6: Caractéristiques des coagulants utilisés

Propriétés	Alun	PASS	PAC	PAC-Si 0,02	PAC-Si 0,04	PAC-Si 0,08	PAC-SO ₄ 0,05
Densité	1,328	1,285	1,170	-	-	-	-
pH	2,4	3,3	2,9	-	-	-	-
% Al ₂ O ₃	8,3	9,8	9,2	8,9	10,0	9,2	9,1
% basicité	0	52	52	52	52	52	52
Na/Al	0	0,46	0,44	0,45	0,47	0,49	0,44
Si/Al	0	0,04	0	0,02	0,04	0,08	0
SO ₄ /Cl	0	0	0	0	0	0	0,03
SO ₄ /Al	1,5	0,94	0	0	0	0	0,05
\overline{M}_n (kD) *		33,7	14,1		20,6	29,7	24,6
\overline{M}_m (kD) *		294	250		316	325	296
$\langle a_H \rangle_n \text{ \AA}^*$		26	19		22	25	23
$\langle a_H \rangle_m \text{ \AA}^*$		56	57		57	57	56

* Masse molaire moyenne en nombre (\overline{M}_n) et en masse (\overline{M}_m); rayon moyen en nombre ($\overline{a}_{H,n}$) et en masse ($\overline{a}_{H,m}$) (69)

3.2.1 Ultrafiltration analytique

3.2.1.1 Distribution des masses molaires

L'ultrafiltration consiste à séparer des molécules dissoutes dans un solvant, en fonction de leur masse molaire, ou plus exactement de leur taille. La distribution des masses molaires de la lignosulfonate a été déterminée par cette technique, à l'aide d'une cellule Amicon

(modèle 8054) de 50 ml ayant une surface de membrane de 13,4 cm². Une pression d'azote est appliquée pour faire passer la solution à travers la membrane. Les caractéristiques des membranes utilisées sont présentées au tableau 7.

Tableau 7: Caractéristiques des membranes utilisées pour l'ultrafiltration

Type de membrane	Masse molaire retenue (1000D)	Caractère polaire
XM 300	300	modérément hydrophile
YM 100	100	hydrophile
YM 30	30	hydrophile
YM 10	10	hydrophile
YM 1	1	hydrophile
YM 05	0.5	hydrophile

L'ultrafiltration est commencée avec la membrane 0,22 µm et poursuivie sur les membranes les plus fines. On pèse avec précision environ 50 g de la solution de LSN (0,075%p/p) dans la cellule; on ferme la valve et on applique une pression (16 psi). On maintient une faible agitation; on collecte le filtrat. La filtration est achevée lorsqu'aucun débit n'est observé pour une durée de trois heures; le filtrat collecté servira pour la nouvelle filtration avec la membrane suivante.

Le rétentat est récupéré en rinçant trois fois la cellule avec des portions d'environ 30 ml d'eau désionisée; la solution est récupérée dans une fiole de 200 ml. La membrane est mise à tremper pendant une journée dans un flacon contenant 20 ml d'eau. Cette opération est répétée deux à trois fois et le surnageant recueilli est combiné à celui de la fiole jaugée.

Le pourcentage de lignosulfonate (par rapport au poids sec) dans chaque fraction est déterminé par spectroscopie UV. Le bilan de masse s'établit en général à $\pm 2\%$. De plus, on

analyse par ICP tous les éléments susceptibles d'être présents. La répartition des masses molaires de la LSN est présentée à la figure 10. On note qu'une fraction importante ($\approx 35\%$) du polymère a une masse molaire comprise entre 10 et 30 kD.

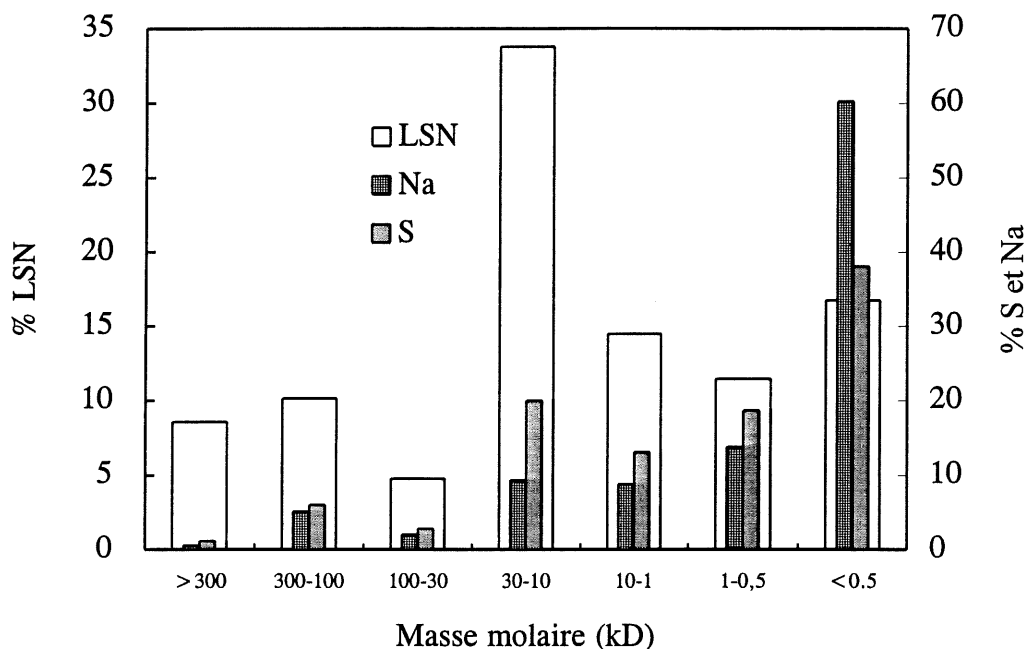


Figure 10: Diagramme de répartition des masses molaires de LSN, de S et de Na

Les valeurs de masse molaire associées aux différentes membranes d'ultrafiltration ne sont que relatives. Elles dépendent de quatre principaux paramètres: les propriétés de transport, la charge du soluté, la charge de surface de la membrane ainsi que la déformation des polymères. Elles dépendent également des conditions expérimentales telles la pression appliquée, la température, la vitesse d'agitation, etc., et des propriétés du polymère, par exemple, sa flexibilité, son caractère hydrophile/hydrophobe, etc. Dans le cas d'un polyélectrolyte, la séparation dépend fortement de la force ionique du milieu. Quelles que

soient les limites de cette méthode, ces mesures montrent que la lignosulfonate est un polymère très polydisperse

3.2.1.2 Composition en S et en Na des fractions de LSN

Nous avons mesuré par spectrométrie d'émission plasma les quantités de S et de Na contenues dans les diverses fractions de LSN obtenues par ultrafiltration. Ainsi, des particularités intéressantes nous sont apparues, notamment dans les proportions de soufre et de sodium. Ces données sont reportées à la figure 10.

La figure 11 représente la variation du rapport molaire Na/S en fonction de la masse molaire de la LSN. On remarque que la proportion de soufre et de sodium dans les différentes fractions varie et que le rapport molaire Na/S augmente lorsque la porosité de la membrane diminue. Lorsque le rapport molaire Na/S est de 1, cela implique qu'une mole de Na neutralise une mole de soufre dans le sulfonate. Cependant, lorsque le rapport Na/S augmente cela signifie qu'une partie de Na va neutraliser le sulfonate, le reste du sodium va se retrouver probablement sous forme Na_2SO_4 ou R-O-Na . Il apparaît que les fractions de masses molaires élevées sont moins sulfonées que les fractions de faibles masses molaires.

3.2.2 Séparation de la lignosulfonate en différentes fractions

La lignosulfonate a été séparée, par ultrafiltration, en fractions de masse molaires définies sur des membranes d'ultrafiltration YM-1, YM-10 et XM-300. La cellule utilisée provient de la compagnie Amicon, modèle TCF-10; son volume est de 500 ml. La procédure comporte plusieurs étapes. On insère d'abord dans la cellule une solution d'environ 2% p/p sec de lignosulfonate native et on applique une pression d'azote de 20 psi. Lorsque la filtration semble achevée, on lave avec de l'eau désionisée autant de fois, jusqu'à ne récupérer que de l'eau. Les filtrats sont mis au réfrigérateur pour prévenir toute décomposition éventuelle. À mentionner qu'une solution mère neuve est utilisée pour

chaque membrane; ainsi, la fraction inférieure représente la totalité des matières dont la taille est plus petite que celle de la membrane utilisée.

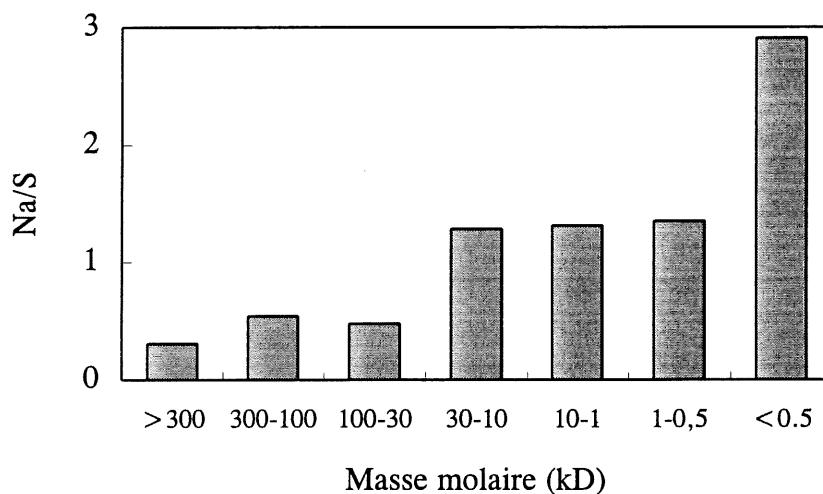


Figure 11: Variation de Na/S en fonction de la masse molaire

3.2.3 Détermination du poids sec et des cendres

Le pourcentage solide est déterminé par chauffage à $105 \pm 5^\circ\text{C}$ pendant 16 heures dans une étuve. La détermination des cendres se fait dans un four à $1000^\circ\text{C} \pm 25^\circ\text{C}$ pendant 2 heures. La température est augmentée progressivement de 500°C jusqu'à 1000°C . Le creuset est transféré dans un dessiccateur et, une fois refroidi, il est pesé.

3.2.4 Analyse C, H, N

Les analyses du carbone, de l'hydrogène et de l'azote ont été réalisées par Chemisar Laboratories Inc. (Guelph) à l'aide d'un appareil Carlo Erba 1108 Elemental Analyzer. Les

échantillons sont chauffés dans l'oxygène à 1000°C et les gaz formés (N₂, CO₂, H₂O et SO₂) sont analysés par chromatographie en phase gazeuse.

Les résultats d'analyses élémentaires de la LSN sont présentés au tableau 8. On remarque que la proportion en C, H, O et N de la LSN s'apparente à celle des différentes lignosulfonates reportées dans la littérature (voir tableau 3).

Tableau 8: Composition élémentaire (C, H, O, N) de la lignosulfonate

Élément	% p/p sec
C	41,40
H	4,25
N	2,06
O	30,55*
Cendres	21,95
Total	100,00

* Calcul par différence

3.2.5 Détermination de la composition minérale par ICP

Les éléments inorganiques ont été dosés par ICP en utilisant un appareil ARL modèle 3560B. Les solutions standard étaient préparées dans une solution d'acide nitrique 0,02N et à des intervalles de concentration appropriés. Les déviations maximales sont ≈5%, la déviation standard est ≈2%.

Les résultats des analyses par ICP sont résumés au tableau 9. On remarque que les éléments inorganiques importants présents dans la LSN et ses fractions sont le sodium et le soufre; les autres éléments sont en quantité mineure (Ca, Mg, Na, Fe et K) ou en traces (Si

et Mn). On observe aussi que le rapport molaire Na/S augmente lorsque la masse molaire de la LSN diminue. Ces valeurs sont reportées dans le tableau 10, de même que les résultats de l'analyse du poids sec, de l'analyse des cendres et de diverses autres analyses.

Tableau 9: Compositions minérales de la lignosulfonate et de ses fractions

Élément	LSN % p/p sec	<300 kD % p/p sec	<10 kD % p/p sec	<1 kD % p/p sec
Ca	0,13	0,11	0,09	0,17
Fe	0,11	0,10	0,08	0,03
K	0,22	0,25	0,29	0,33
Mg	0,07	0,07	0,06	0,08
Na	8,86	10,41	12,25	14,37
S	6,94	7,62	8,74	9,69

Tableau 10: Caractéristiques physico-chimiques de la LSN et de ses fractions

Échantillon	% solide % p/p	Cendres à 1000°C % p/p sec	* Matière Organique % p/p sec	Na/S (mol/mol)	** Charges négatives mol/g	*** C.A l/g.cm
LSN	44,5	21,9	78,1	1,78	1,23	11,03
<300 kD	37,7	25,4	74,6	1,90	1,10	10,80
<10 kD	27,8	32,6	67,4	1,95	0,96	9,60
<1 kD	22,3	35,4	64,6	2,29	nd	7,11

* Par différence (100%-% cendres à 1000°C)

** Moles de charges négatives par gramme, nd: non détectable par la méthode

*** Coefficient d'absorption UV

On remarque que la proportion de matière organique diminue lorsque les pores des membranes diminuent, c'est-à-dire que la matière organique est de plus en plus retenue sur les membranes; ainsi, pour les faibles masses molaires, on obtient une solution qui

s'apparente plus à une solution d'électrolytes. Ceci est confirmé par la faible valeur du coefficient d'absorption ($7,11 \text{ g.cm.l}^{-1}$) et par le rapport molaire Na/S élevé. Plus la masse molaire du polymère est élevée, moins il est sulfoné. On observe que les valeurs de coefficients d'absorption de la LSN sont proches de celles d'autres lignosulfonates reportées au tableau 4. On remarque que ces valeurs diminuent au fur et à mesure que la masse de la fraction diminue. Ceci semble indiquer que le fractionnement a pour effet de réduire les éléments de structure chromophores.

3.2.6 Analyse thermogravimétrique

L'analyse thermogravimétrique a été réalisée au moyen d'une thermobalance de marque Perkin-Elmer TGS-2 couplée à un système d'acquisition de données. L'intervalle balayé des températures s'étend de 50 à 950°C. L'analyse est effectuée dans une atmosphère d'air avec un débit de 50 ml/min à un taux de chauffage de 10°C/min. Les thermogrammes obtenus pour la LSN ainsi que les fractions (<10 kD et <1 kD) sont présentés à la figure 12. On peut distinguer quatre zones:

- 50°C-185°C: représente le départ de l'eau physisorbée;
- 185°C-550°C: représente la dégradation de matière organique pour former de CO_2 et de l'eau;
- 750°C-850°C: représente la conversion des groupements $-\text{SO}_3\text{Na}$ et/ou $-\text{SO}_4$ sous forme de $\text{SO}_2 + 1/2 \text{O}_2$
- 850°C-1000°C: représente les cendres (des matières inorganiques non dégradables).

Les pertes de masse principales ainsi que les masses résiduelles à sont résumées au tableau 11. Ces résultats montrent que la LSN contient plus de matière organique et de matières sulfonées comparativement aux fractions inférieures. Le poids résiduel à 950°C correspond bien au pourcentage de cendres déterminé à 1000°C pour la LSN et pour sa fraction <10 kD.

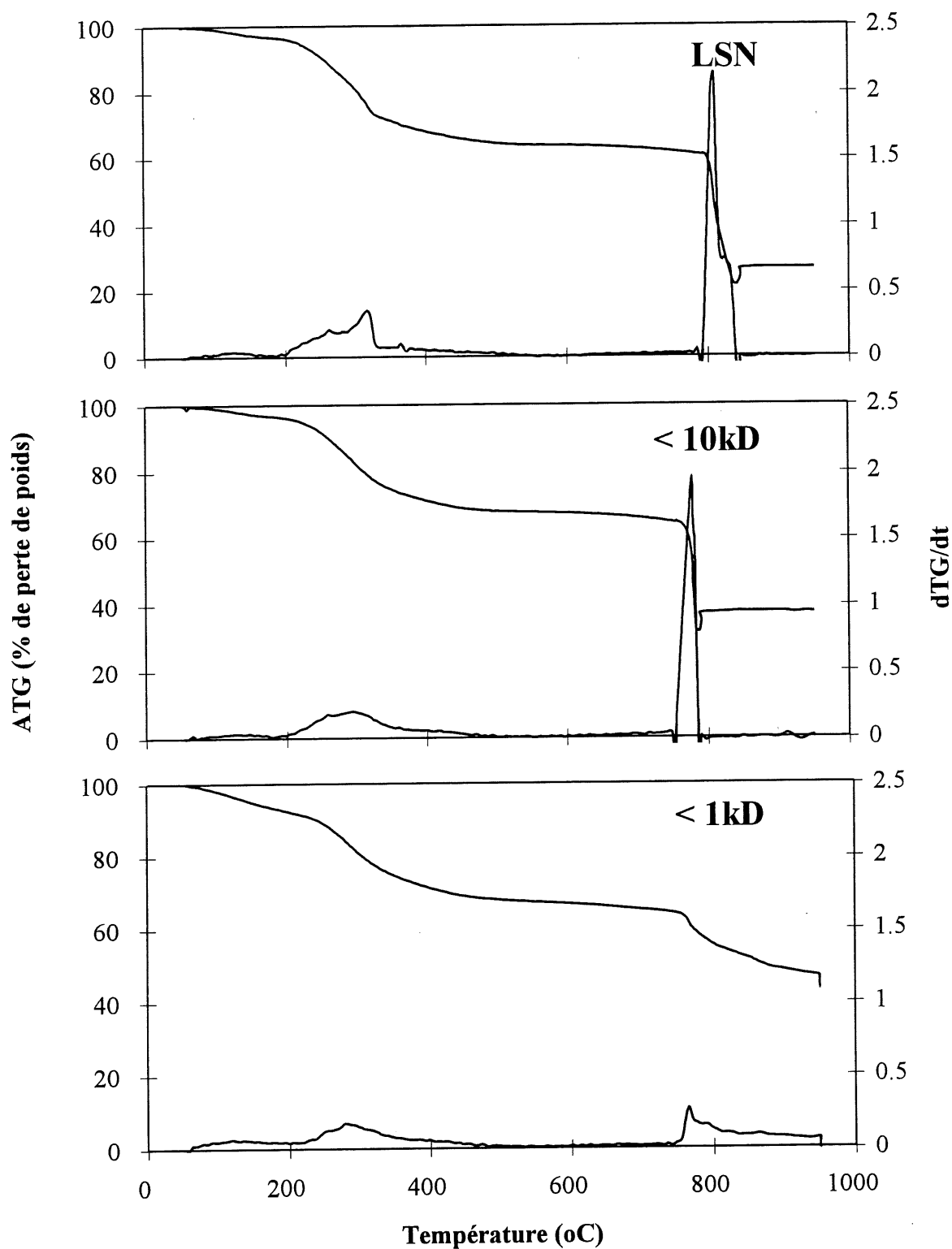


Figure 12: Thermogrammes de la LSN et de ses fractions

Dans le cas de la fraction <1 kD, il semble que l'équilibre de décomposition n'était pas complet par ATG.

Tableau 11: Pertes de masse (% p/p) mesurées par ATG

Zone	LSN	<10 kD	<1 kD
185-550°C	33%	29%	26%
750-850°C	35%	27%	12%
masse résiduelle à 950°C	22%	32%	45%

3.2.7 Spectroscopie IR

Les spectres IR ont été enregistrés en mode transmittance à l'aide d'un spectrophotomètre de marque BOMEM, modèle Michelson 100. La région spectrale couverte s'étend de 4000 cm^{-1} à 400 cm^{-1} . Les échantillons étaient dispersés dans du KBr à une concentration de 1%p/p et pressés sous forme de pastille. Les spectres de la LSN et de ses fractions sont reportés à la figure 13; les assignations des bandes d'absorption sont listés dans le tableau 12.

Ces spectres apparaissent semblables; la différence majeure entre le spectre de la LSN et celui de la fraction inférieure à 1 kD réside dans l'intensité relative du signal à 1200 cm^{-1} et 1100 cm^{-1} . Les calculs du rapport $\text{SO}_3\text{Na}/\text{OH}$ (rapport de l'intensité de la bande à 1200 cm^{-1} sur celle de 3400 cm^{-1}) permet de constater que la fraction inférieure ayant une intensité relative la plus élevée, contient plus de groupement $-\text{SO}_3$ sous forme SO_3^-M^+ ($\text{M}^+ = \text{Na}^+, \text{K}^+$, etc.). L'analyse infrarouge permet de détecter certains groupements contenus dans la LSN et les fractions inférieures, tels les groupements OH, aromatiques, OCH_3 , SO_3Na , et dont la présence se manifeste par des pics spécifiques.

Tableau 12: Assignations des bandes d'absorption dans l'infrarouge de la LSN et de ses fractions (162)

LSN	<300 kD	<10 kD	<1 kD	Assignation
3409	3404,1	3409,9	3419,5	Élongation OH, NH, liens H
3025	3000	3025	3000	Hydrogène aromatique CH
2935,4	2935,4	2937,4	2945,1	H aliphatique, CH, CH ₂ , CH ₃
2858,3	2850	2850	2850,6	Élongation de H de —OCH ₃
1616,2	1589,2	1600	1593,1	Vibration du squelette aromatique.
1515,9	1514	1509,2	1506,3	C=C aromatique
1419,5	1417,6	1417,6	1434,9	Déformation de CH de CH ₃ , CH ₂ ou —OCH ₃
1209,3	1205,4	1188,1	1193,9	Élongation de S=O de SO ₃ ⁻ M ⁺ (M ⁺ : Na ⁺ , K ⁺)
1116,9	1128,3	1118,6	1116,7	Élongation de S=O de SO ₃ ⁻ M ⁺ (M ⁺ : Na ⁺ , K ⁺)
1041,6	1043,4	1043,4	1043,4	Élongation C-O

3.2.8 Résonance magnétique nucléaire

Des analyses RMN ont été effectuées sur la lignosulfonate d'origine ainsi que sur les fractions obtenues par ultrafiltration. L'appareil RMN est un BRÜKER AC-F 300; la fréquence de balayage est de 75,47 MHz avec une longueur de balayage de 20000 Hz, pour les analyses de RMN du carbone 13, et de 300,13 MHz avec une longueur de balayage de 4500 Hz, dans le cas de la RMN du proton. Les échantillons sont préparés dans le D₂O et contiennent respectivement environ 5% de solide pour la RMN du proton, et 25% de solide pour la RMN du carbone.

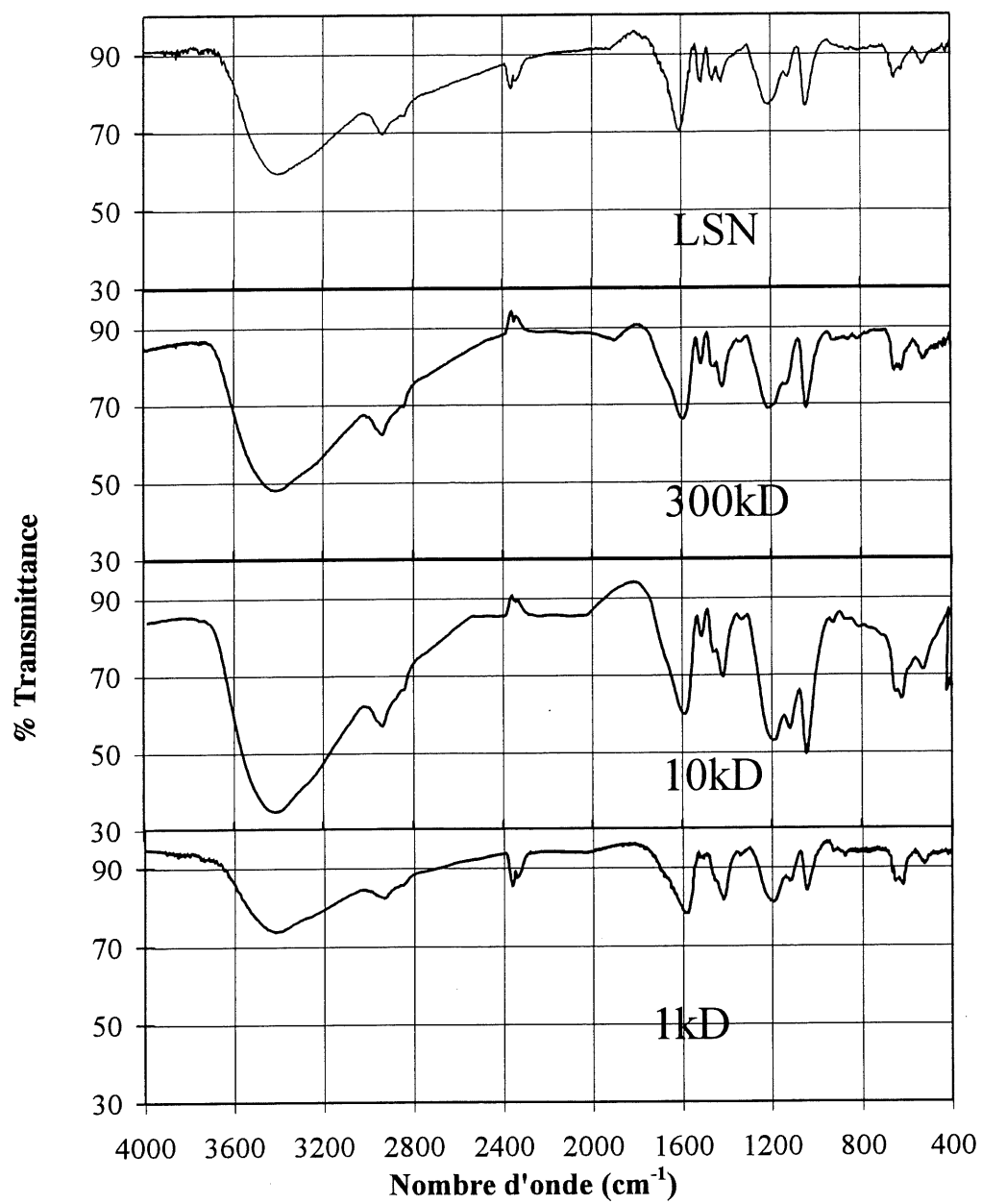


Figure 13: Spectres IR de la LSN et de ses fractions

3.2.8.1 RMN du carbone

Les spectres RMN ^{13}C de la LSN et de ses différentes fractions sont présentés à la figure 14. Les déplacements chimiques sont rassemblés dans le tableau 13.

Tableau 13: Assignment des signaux RMN du carbone de la LSN et de ses fractions

Déplacement chimique δ (ppm)	Assignment
185	C d'un acide carboxylique saturé
150	C aromatique, $\text{H}_2\text{C}=\text{CR}_2$
135	C aromatique, $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$
128	Ar-OCH ₃ en position méta
114	Ar-OCH ₃ en position ortho
75	C-O-R, $\text{RC}\equiv\text{CR}$, $\text{RC}\equiv\text{CH}$
65	C-OH
60	C-OH
45-50	C-SO ₃ ,
20-30	CH, CH ₂ , CH ₃ aliphatique

Dans la région entre 10-30 ppm, on distingue un fort signal aux environs de 25 ppm attribué aux atomes de carbone dans les chaînes saturées. Ce signal se retrouve dans l'ensemble des spectres. On remarque aussi, avec plus d'acuité dans les fractions inférieures (10 kD, 1 kD) des signaux entre 14 et 18 ppm et qui correspondraient aux CH₃ dans les chaînes n-alkyles; on peut conclure que la LSN ainsi que ses fractions contiennent une quantité substantielle d'aliphatiques saturés. Dans la région entre 30-65 ppm, les signaux sont attribués aux liaisons C-O et C-S. Dans cette zone particulièrement, on observe un signal aux environs de 65 ppm attribué à la liaison de type RO—C, ce signal est présent dans tous les spectres. On observe aussi des signaux aux environs de 114 ppm et

128 ppm, correspondant respectivement à un groupement méthoxy en position ortho et méta, directement branché sur un noyau aromatique.

3.2.8.2 RMN du proton

Les spectres RMN ^1H de la lignosulfonate et de ses fractions sont présentés à la figure 15 et montrent, à première vue, une distribution et une abondance essentiellement similaires. Les déplacements chimiques sont rassemblés dans le tableau 14.

Les signaux entre 0,7 et 1,8 ppm sont attribués aux protons des chaînes saturées. La haute intensité du signal à 1,7 ppm est caractéristique du groupement méthoxy. Le massif entre 1,8 et 4,3 ppm, avec une résonance maximale à 3,66 ppm est caractéristique des protons des groupements voisins d'hétéroatomes. Le signal caractéristique observé à 4,6 ppm est attribué aux protons de l'eau et aux protons échangeables. Les spectres de la LSN ainsi que ceux des fractions inférieures ne montrent pratiquement aucune différence dans la région 5,1-8,8 ppm. correspondant à la résonance des protons attachés aux carbones aromatiques. Ceci implique que le caractère aromatique des échantillons étudiés est similaire.

Tableau 14: Assignment des signaux RMN du proton de la LSN et de ses fractions

Déplacement chimique δ (ppm)	Assignment
0 - 1,8	Protons des chaînes saturées
1,70	Protons du groupement méthoxy
3,66	Protons voisins des hétéroatomes
4,60	Protons échangeables (H_2O)
5,1 - 8,8	Protons liés aux C aromatiques

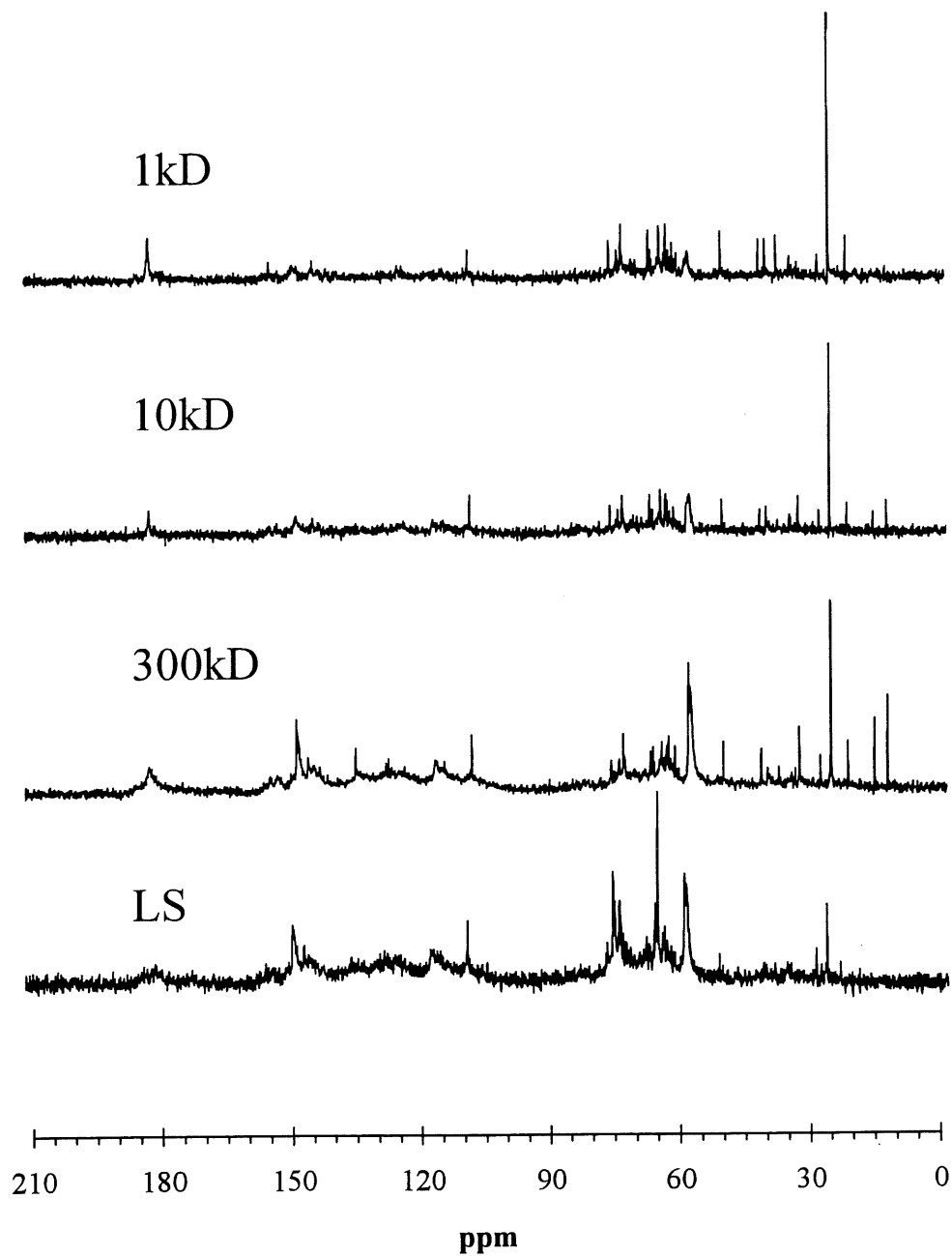


Figure 14: Spectres RMN du carbone-13 de la LSN et de ses fractions

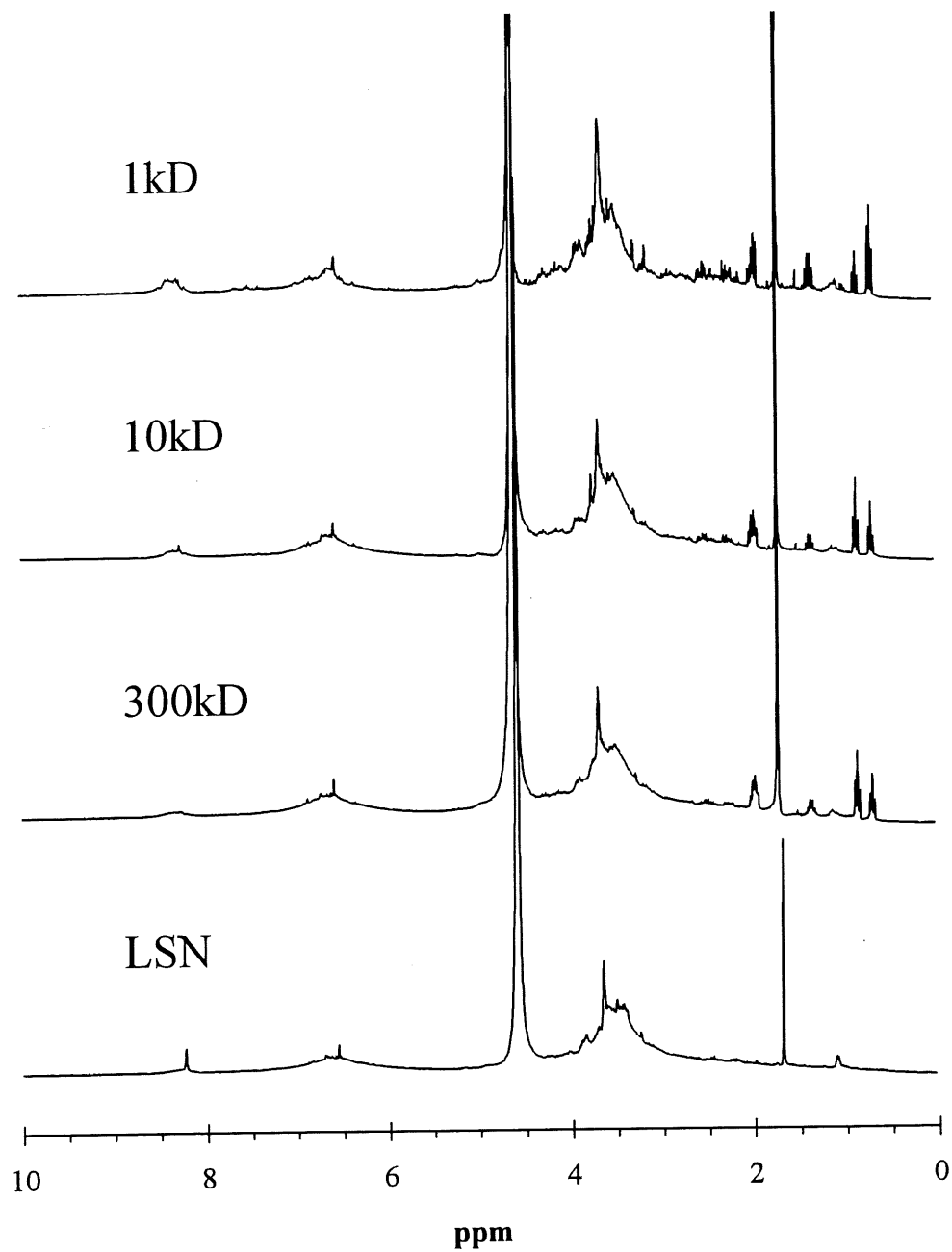


Figure 15: Spectres RMN du proton de la LSN et de ses fractions

3.2.9 Spectroscopie UV

Les spectres UV de la lignosulfonate et de ses fractions, présentés à la figure 16a, ont été enregistrés à divers pH au moyen d'un spectrophotomètre UV de marque Hewlett Packard, modèle 8452A. Dans l'intervalle de pH entre 5 à 8, la longueur d'onde d'absorption maximale est indépendante du pH. Sa valeur est de 276 nm pour la lignosulfonate ainsi que pour ses diverses fractions obtenues par UF. La concentration de lignosulfonate en solution peut être évaluée grâce à cette technique. La conversion des absorbances en concentration (g solide/l) se fait grâce aux relations suivantes, établies pour chaque fraction (figure 16b), où A représente l'absorbance et C, la concentration en g solide/l.

Pour la LSN	$A = 11,03 \cdot C$
Pour la fraction < 300 kD	$A = 10,80 \cdot C$
Pour la fraction < 10 kD	$A = 9,60 \cdot C$
Pour la fraction < 1 kD	$A = 7,11 \cdot C$

De la même manière, des analyses par spectroscopie UV ont été réalisées sur l'acide humique. Ce dernier a été retenu dans l'étude de la cinétique de formation des floccs au moyen du compteur Coulter. Les spectres d'absorption présentent un maximum à 330 nm.

3.2.10 Détermination du nombre de charges

La quantité de charges de la lignosulfonate et de ses différentes fractions a été déterminée par titrage conductométrique; le titrant était soit le TETA (0,0047 M) ou le PDAC (0,017 M). Le titrage se fait comme suit. On pèse précisément une quantité approximative de 0,07 g de produit solide que l'on fait dissoudre dans 100 ou 50 ml d'eau désionisée. On titre et on porte en graphique la conductivité en fonction du volume de titrant. Le point d'équivalence correspond au changement de pente de ce graphique.

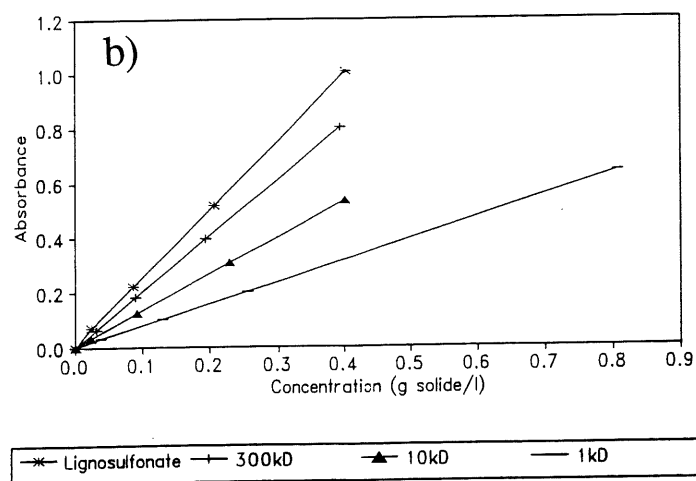
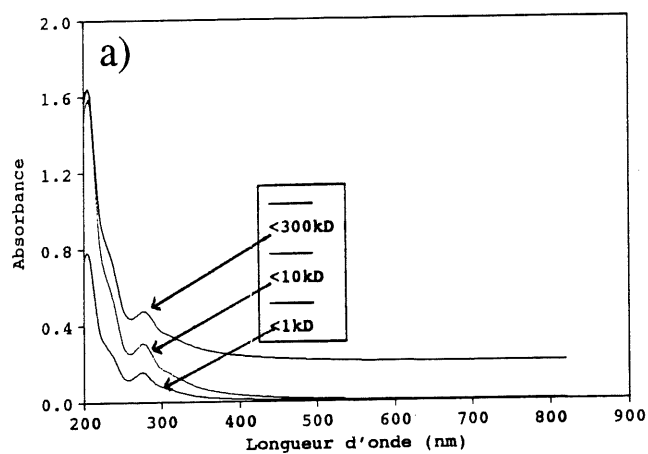


Figure 16 a) Spectres UV des fractions de LSN; b) droites d'étalonnage

La solution de PDAC est étalonnée avec une solution de PES et aussi avec des fractions de PNS. Ainsi, avec la fraction de $\text{PNS} > 100 \text{ kD}$, on obtient une charge de $3,167.10^{-3} \text{ mol SO}_3^-/\text{g}$, et avec la fraction intermédiaire $\text{PNS } 30\text{-}100 \text{ kD}$, la charge serait de $3,339.10^{-3} \text{ mol SO}_3^-/\text{g}$. Ces résultats correspondent aux concentrations de S quantifiées par ICP.

La figure 17 montre un résultat typique de titrage de la LSN par une solution étalonnée de PDAC. On observe des points d'équivalence dans les cas de LSN et ses fractions $< 300 \text{ kD}$ et $< 10 \text{ kD}$; par contre, aucun point d'équivalence n'est détecté pour la fraction $< 1 \text{ kD}$.

Il faut remarquer que la technique est basée essentiellement sur la formation d'un précipité qui permet de visualiser le point d'équivalence dans la courbe de variation de la conductivité en fonction de la quantité de titrant. Ceci n'est pas le cas pour les faibles masses molaires, considérées plutôt comme des solutions d'électrolyte. Ainsi, le précipité ne se formant pas, il est difficile alors de détecter le point d'équivalence. Le nombre de charges porté par la LSN, ainsi que par les fractions, est calculé et reporté au tableau 10 qui résume toutes les caractéristiques physico-chimiques de la LSN.

3.2.11 Chromatographie liquide à haute performance (CLHP)

La LSN peut contenir des carbohydrates dans le cas où la fermentation subie est incomplète. La présence de ces sucres affecte le processus de coagulation en complexant l'aluminium (132,133). Les essais de CLHP pour doser les sucres ont été réalisés sous les conditions suivantes:

colonne:	Biorad HPX-87P (300 X 7.8 mm)
détecteur:	Réfractomètre Gilson #131
éluant:	H ₂ O
débit:	0,6 ml/min
température:	85°C.

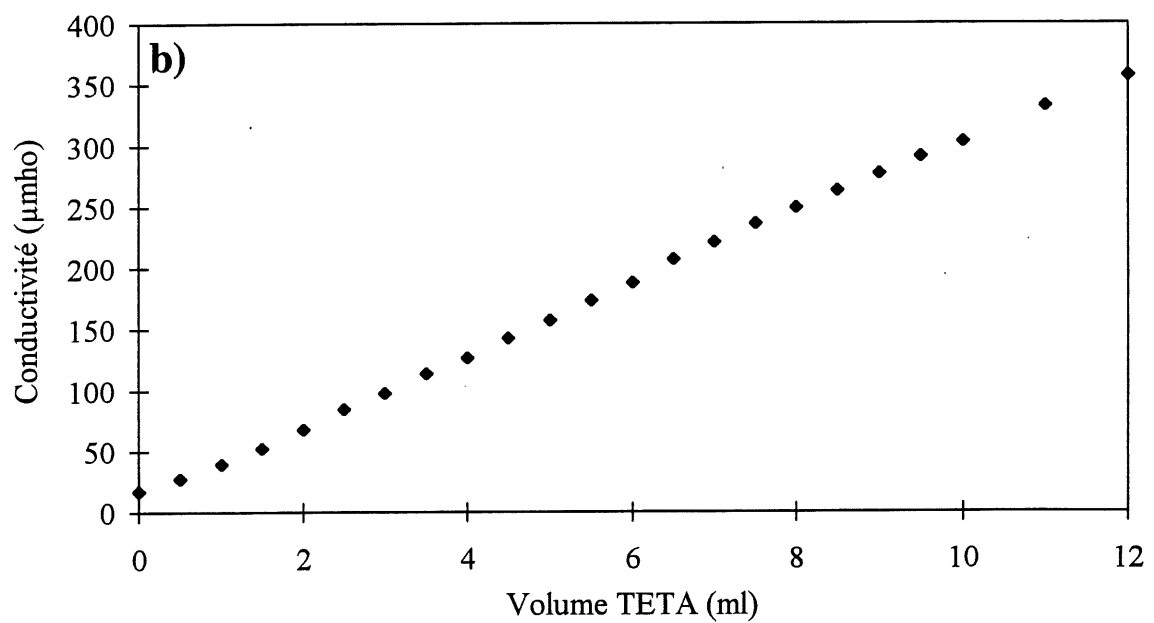
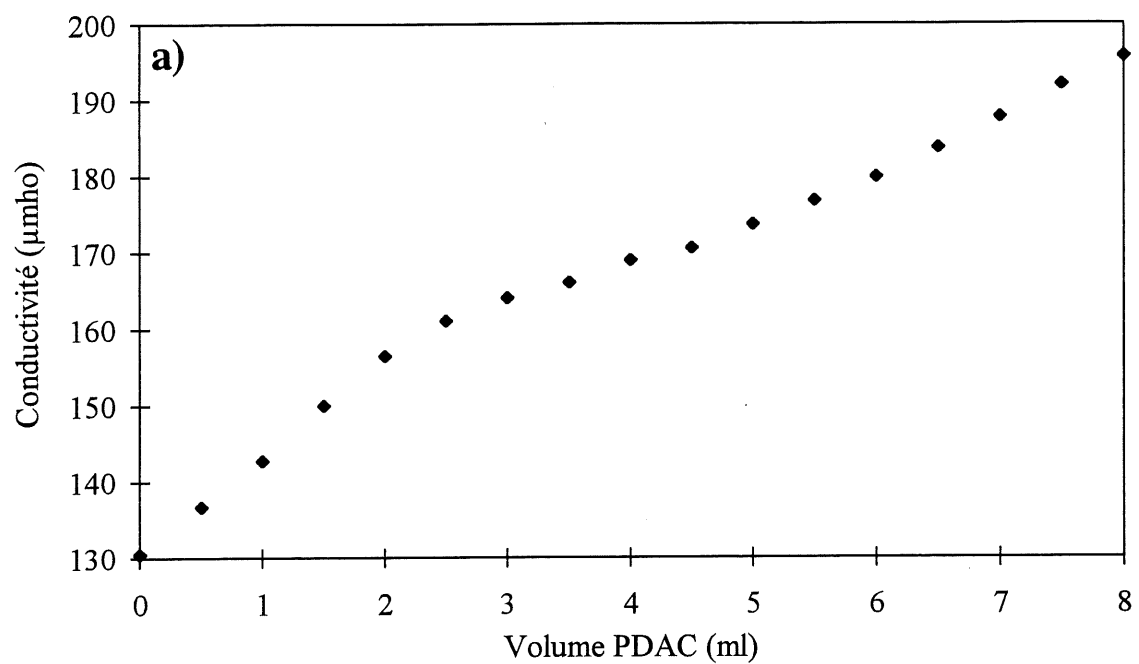


Figure 17: Titration de charge: a) Lignosulfonate; b) <1 kD

Le chromatogramme obtenu (figure 18) montre qu'il y a trois types de saccharides présents dans la solution de LSN, polysaccharide (à 5,6 min) et oligosaccharides (à 7,7 min et 11,2 min).

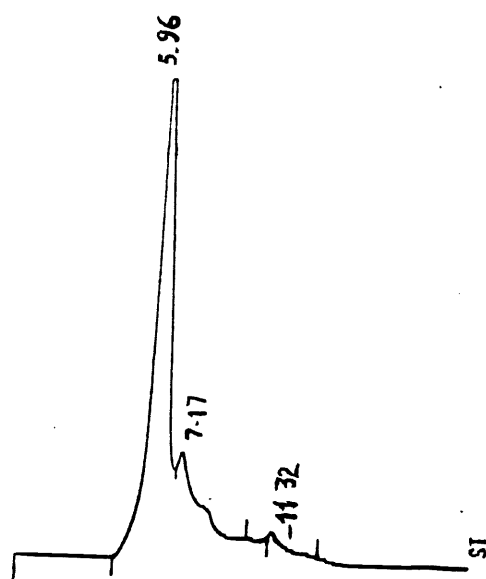


Figure 18: Chromatogramme de la LSN

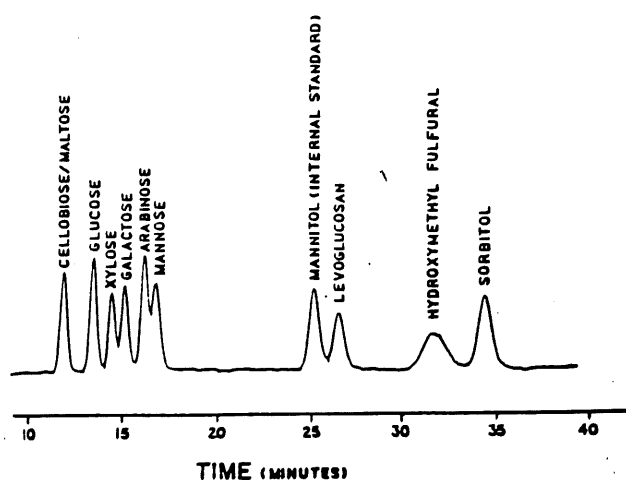


Figure 19: Chromatogramme des sucres

Un exemple de temps de rétention de divers saccharides est présenté à la figure 19. Les résultats confirment que tous les monosaccharides ont été éliminés par le processus de fermentation.

3.3 Isothermes d'adsorption

L'adsorption de la lignosulfonate est traitée selon deux processus, à savoir: l'adsorption sur floes formés *in situ*, et l'adsorption sur floes préformés.

3.3.1 Floes formés *in situ*

L'adsorption sur floes formés *in situ* est étudiée selon deux approches. Nous avons considéré l'enlèvement et les isothermes.

Dans le cas de l'enlèvement, on étudie l'effet de la composition de différents coagulants comparés à l'alun dans l'enlèvement de la LSN. Les coagulants utilisés sont l'alun, le PASS et les différents PAC synthétisés au laboratoire. La concentration de LSN est maintenue constante, alors que celle du coagulant varie.

Dans le cas des isothermes, l'adsorption de la LSN et de ses diverses fractions est étudiée sur les floes d'aluminium formés *in situ*. Les coagulants étudiés sont l'alun, le PASS et le PAC. Les pH finaux sont de 5 et 7. La concentration de coagulant est maintenue constante; on fait varier la concentration de contaminant. L'eau à traiter est préparée selon le protocole 3.3.3, et les essais de floculation sont exécutés selon le protocole 3.3.4.

3.3.2 Floes préformés

La quantité de coagulant nécessaire a été ajoutée dans chaque b cher de 1 litre contenant de l'eau alcalinisée (100 ppm) dont le pH désiré était ajusté avec HCl ou NaOH pendant

l'agitation rapide. Au cours de l'agitation à vitesse moyenne, les floccs se forment, et diverses concentrations de lignosulfonate sont ajoutées. Le processus d'adsorption à la surface des floccs préformés dure 15 minutes à agitation moyenne (20 tpm); cette étape est suivie de 5 minutes d'agitation lente (5 tpm). La quantité de coagulant injecté reste à peu près constante pour toutes les mesures, à savoir 15-18 ppm en Al. La quantité de contaminant est de l'ordre de 15-20 ppm en lignosulfonate. Des isothermes d'adsorption sont ainsi tracées à partir des résultats obtenus. Dans le tableau 15, nous avons résumé l'ensemble des essais de coagulation réalisés.

Tableau 15 Essais de coagulation effectués (Jar-test)

↓Cas	Coag↓	Lignosulfonate			< 300kD			< 10kD			< 1kD		
pH→		5	6	7	5	6	7	5	6	7	5	6	7
I	Alun	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
	PASS	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
	PAC	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
	PSi.02	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
	PSi.04	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
	PSi.08	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
	PSO ₄	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
II	Alun	✓		✓	✓		✓	✓		✓	✓		✓
	PASS	✓		✓	✓		✓	✓		✓	✓		✓
	PAC	✓		✓	✓		✓	✓		✓	✓		✓
III	Alun	✓		✓	✓		✓	✓		✓			
	PASS	✓		✓	✓		✓	✓		✓			

N.B: I. Enlèvement de la LSN par divers coagulants PSi.02(PACSi à Si/Al=0,02) et PSO₄ (PACSO₄ à SO₄/Al=0,05; II. Adsorption sur floccs formés in situ; III. Adsorption sur floccs préformés

3.3.3 Préparation de l'eau à traiter

Pour mieux comprendre le mécanisme d'interaction entre la lignosulfonate et les espèces hydrolysées de l'aluminium, nous avons utilisé une eau ne comportant pas les contaminants d'une eau brute ou d'une eau usée. L'eau à traiter dans le cadre de cette étude est préparée au laboratoire selon le protocole suivant.

- eau désionisée;
- 100 ppm de NaHCO_3 (bicarbonate de sodium);
- la lignosulfonate selon le cas.

La quantité nécessaire de NaOH ou de HCl 1N est ajoutée dans cette solution pour obtenir le pH final désiré après ajout de coagulant.

3.3.4 Essais de floculation

L'appareil utilisé pour les essais de floculation est celui de la compagnie Phipps & Bird (modèle 7790-400). Il est constitué d'un moteur à vitesse variable (0-200 tpm) qui entraîne six agitateurs à palettes. Des béciers d'un litre contenant l'eau à traiter sont déposés sur une plaque munie d'un éclairage. Le protocole retenu s'inspire des méthodes standard (127). Néanmoins, les temps étant laissés à l'appréciation de l'opérateur, nous avons retenu, dans le cadre de notre étude, le protocole suivant. On distingue une première période de 2 minutes durant laquelle le coagulant est injecté sous agitation énergique de 100 tpm dans l'eau à traiter; la seconde période correspond à une agitation à 20 tpm, qui dure 15 minutes, et au cours de laquelle la croissance du floc se poursuit. L'ajustement du pH se fait au début de cette période, et ce, avec HCl ou NaOH 1N. L'ultime période d'agitation faible de 5 tpm permet aux macroflocs de grossir et de se déposer au fond du bécier; cette période dure 5 minutes. On devra noter le temps d'apparition des flocs et, à la fin du processus, mesurer le potentiel zêta, etc. Le surnageant est récupéré et filtré sur une

membrane de $0,45\ \mu\text{m}$ pour les analyses ultérieures. Il faut mentionner que la filtration sur $0,45\ \mu\text{m}$ n'affecte pas la concentration en lignosulfonate. Cette dernière est évaluée par spectrophotométrie UV; on analyse ainsi les concentrations initiale et finale de contaminant, c'est-à-dire avant et après injection du coagulant. La quantité de coagulant injecté doit être mesurée précisément; pour ce faire, on pèse les microseringues avant et après injection avec une balance analytique de précision.

3.4 Mesure du potentiel zêta

Le potentiel zêta est mesuré au moyen d'un zétamètre modèle 2C, de la compagnie Malvern. La suspension est injectée dans une cellule de 5 cm, thermorégulée à 25°C et aux bornes de laquelle se trouvent deux électrodes reliées à une source de tension variable. La mesure est effectuée sur une période d'environ 30 secondes, et le potentiel appliqué est de 100 V. La calibration de l'appareil est vérifiée avec une solution de Minusil 5 dans du $\text{KCl} \cdot 10^{-3}\ \text{M}$, dont la valeur du potentiel zêta est $-60\ \text{mV}$. Un autre zétamètre, de marque Komline Sanderson (modèle ZR 11), a été utilisé dans le cas des solutions contenant de faibles concentrations en floes. L'incertitude des mesures prises à l'aide de ces deux appareils est estimée à $\pm 5\ \text{mV}$.

3.5 Méthode d'évaluation de la cinétique de floculation

La figure 20 représente la vue frontale de l'appareil Coulter utilisé; on y distingue la sonde, l'agitateur ainsi que le b cher dans lequel on adapte les essais de floculation.

La procédure des essais de floculation adaptés au Coulter est la même que sur l'appareil Phipps & Bird, mais on utilise des aliquots de 200 ml au lieu d'un litre. Le compteur Coulter est muni d'un agitateur mécanique à hélice dont la vitesse de rotation n'est pas

ajustable de façon aussi précise que celle du flocculateur. Une première analyse est faite avant l'injection de coagulant, suivie par d'autres après injection; ainsi, après l'injection du coagulant, une moyenne de trente analyses sont enregistrées à 45 secondes d'intervalle pour une durée totale de 20 minutes. Chaque analyse est faite avec un aliquot de 0,5 ml et dure 10 secondes. Les tableaux 16 à 18 récapitulent les essais effectués avec le compteur Coulter.

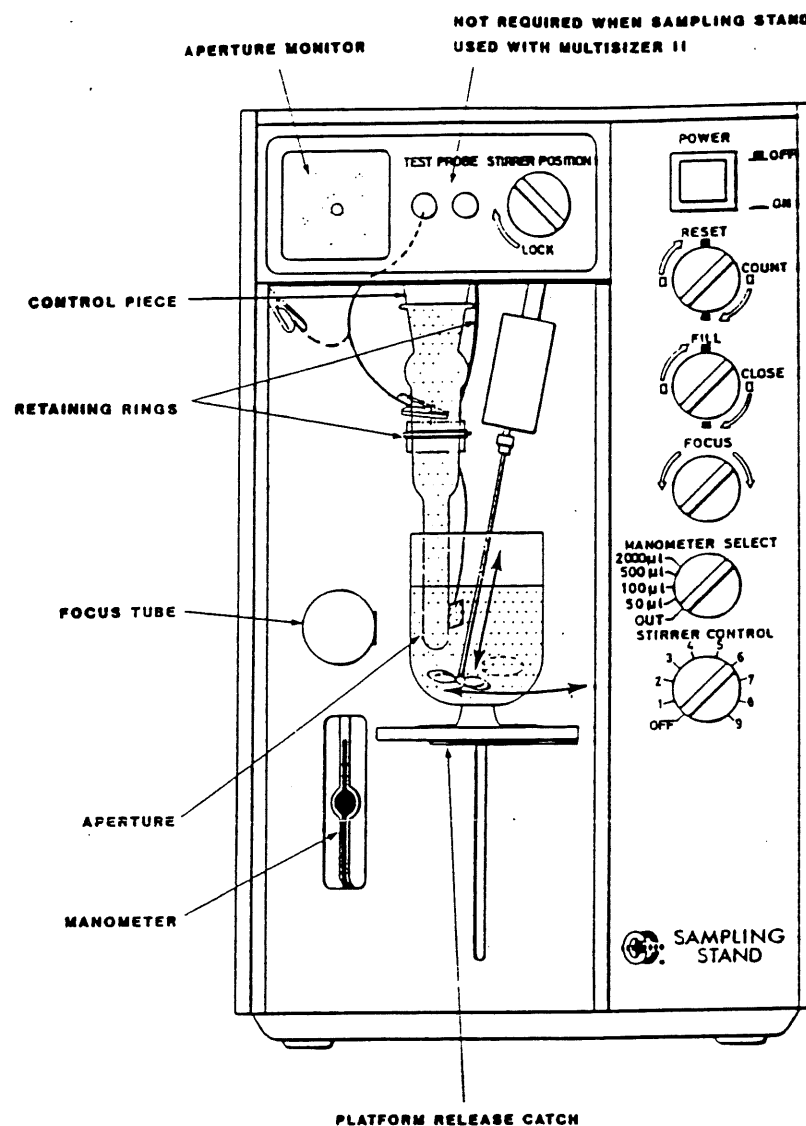


Figure 20: Vue frontale du compteur Coulter (128)

Tableau 16: Essais de floculation adaptés au Coulter avec les divers contaminants à pH final 7

Contam.→		Nitrates (mM)			Chlorures (mM)			Phosphates (mM)			A. humique (abs.)		
Coag ↓	ppm ↓	2	5	10	2	5	10	2	5	10	0,05	0,21	0,68
Alun	1,8	✓	✓	✓				✓	✓	✓	✓	✓	✓
	9,1	✓	✓	✓				✓	✓	✓	✓	✓	✓
	54,7	✓	✓	✓									
PASS	1,8	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
	9,1	✓	✓	✓				✓	✓	✓	✓	✓	✓
	54,7	✓	✓	✓									

Tableau 17: Essais de floculation adaptés au Coulter avec le DBS à différents pH

Coagulant	(ppm)	pH		
↓	↓	4,5	5,5	7,5
Alun	5	✓	✓	✓
PASS	5	✓	✓	✓

Tableau 18: Essais de floculation adaptés au Coulter avec la LNS à pH final 7

Contam.→		LSN (g solide/l)			< 10 kD (g solide/l)			< 1 kD (g solide/l)
Coag ↓	ppm ↓	0,01	0,03	0,10	0,01	0,02	0,03	0,03
Alun	5	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
PASS	5	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
PAC	5		✓				✓	✓

Les mesures avec le compteur Coulter doivent être faites dans une solution conductrice. L'Isotone II est normalement utilisé pour ces mesures; il est disponible commercialement et est fourni par Coulter Electronics. Cette solution a cependant une grande force ionique et une forte alcalinité qui la rendent inadéquate à des expériences de cinétique de floculation. Nous avons plutôt utilisé une solution de $\text{KCl } 10^{-3} \text{ M}$ additionnée de bicarbonate de potassium. Ce système nous donne une alcalinité et une conductivité convenables.

La conductivité de la solution de standardisation doit être la même que celle de la solution à mesurer. Il se peut que l'addition de coagulant modifie la conductivité de la solution; nous devons donc être en mesure d'évaluer l'influence de cette dernière sur la constante d'étalonnage.

Des expériences ont aussi été réalisées dans lesquelles la conductivité est obtenue par addition de différents sels de potassium (KNO_3 , K_2SO_4 , KH_2PO_4 , KCl). Le but était de déterminer si la nature de l'électrolyte avait un effet sur la constante d'étalonnage (K_d). Selon les résultats obtenus, la nature de l'électrolyte n'affecte pas la constante; ce qui compte, c'est la conductivité totale de la solution.

CHAPITRE 4

RÉSULTATS

4.1 Étude comparative de la performance des coagulants dans l'enlèvement de la LSN

Dans cette partie, nous avons étudié l'efficacité d'enlèvement de la LSN à trois pH finaux de 5, 6 et 7, à partir d'essais de floculation utilisant une série de coagulants dont les caractéristiques sont reportées au chapitre 3. Pour ce faire, la LSN est dissoute dans une eau alcalinisée (environ 100 ppm en NaHCO_3) pour obtenir une concentration en LSN d'environ 40 ppm. La concentration de coagulant exprimée en terme de Al varie de 0 à environ 15 ppm. Les échantillons d'eau traitée après les tests de floculation sont laissés au repos pendant environ deux heures. Le volume de surnageant recueilli est séparé en deux; une partie est filtrée sur membrane de $0,45\ \mu\text{m}$, l'autre ne l'est pas. Les échantillons sont analysés par UV et par ICP. On obtient ainsi deux séries de résultats nommées «Filtré» et «Non filtré». La comparaison de la concentration de la $\text{LSN}_{\text{rés}}$ et de l' $\text{Al}_{\text{rés}}$ pour ces deux séries de résultats permet d'établir l'efficacité du traitement. Ainsi, lorsqu'un coagulant est efficace, il forme des floccs décantables; les valeurs de $\text{Al}_{\text{rés}}$ et de $\text{LSN}_{\text{rés}}$ sont faibles. Dans ce cas, la filtration n'affecte pas les résultats.

Les variations des concentrations de $\text{LSN}_{\text{rés}}$, de l' $\text{Al}_{\text{rés}}$, ainsi que les potentiels zêta en fonction de la concentration de coagulant (exprimée en terme d'aluminium) sont présentés aux figures 21 à 27 respectivement pour l'alun, le PASS, le PAC, le PACSi 0,02, PACSi 0,04, PACSi 0,08 et le PACSO_4 à différents pH. Dans le but de faciliter la comparaison des résultats, nous avons extrait des figures 21 à 27 les valeurs de concentrations résiduelles de LSN à ≈ 3 et à ≈ 12 ppm d'Al ajoutés pour les solutions filtrées. Ces valeurs sont rassemblées au tableau 19.

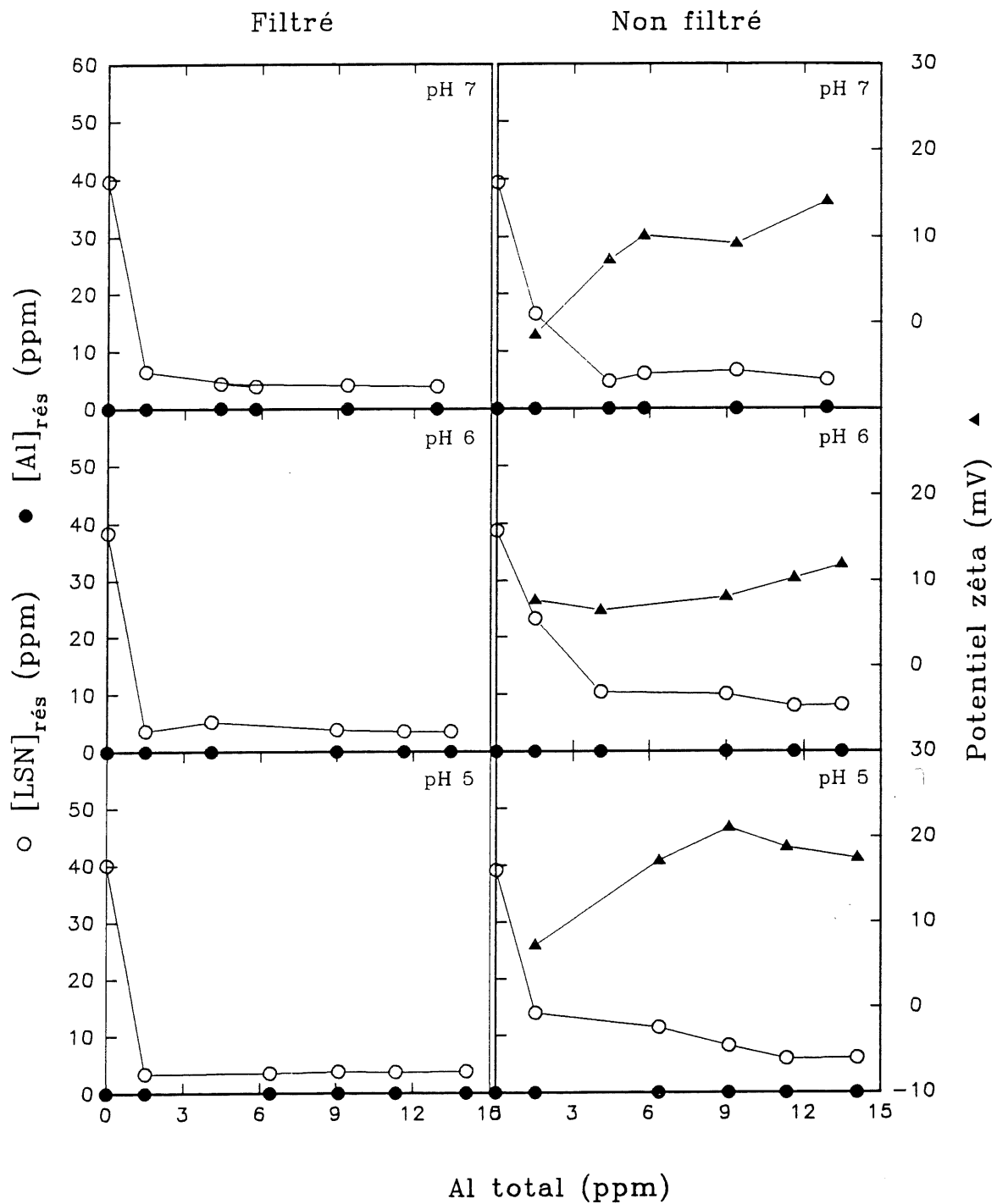


Figure 21: Variation de la LSN résiduelle, de l'aluminium résiduel et du potentiel zêta en fonction de la concentration d'alun à différents pH

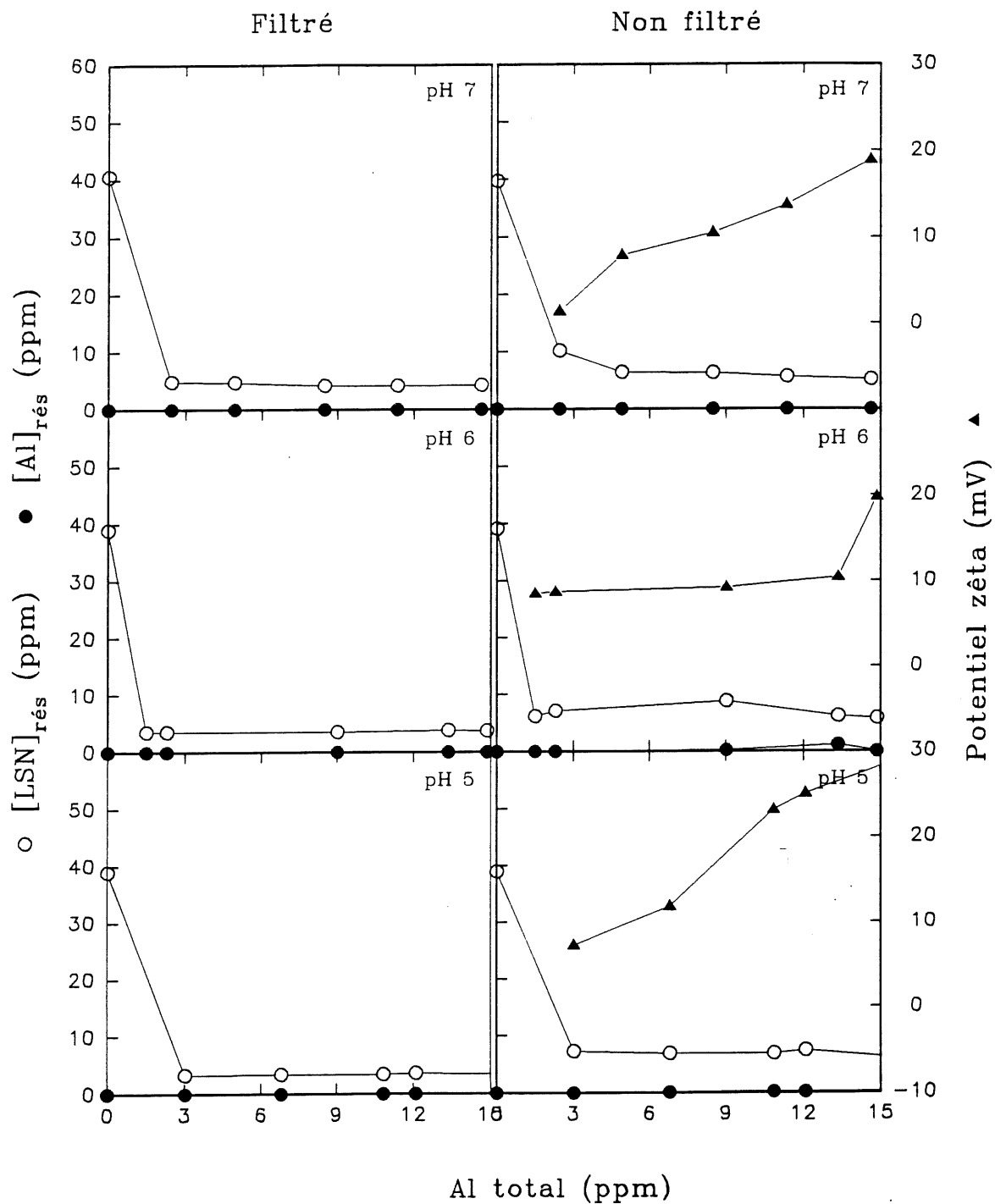


Figure 22: Variation de la LSN résiduelle, de l'aluminium résiduel et du potentiel zêta en fonction de la concentration de PASS à différents pH

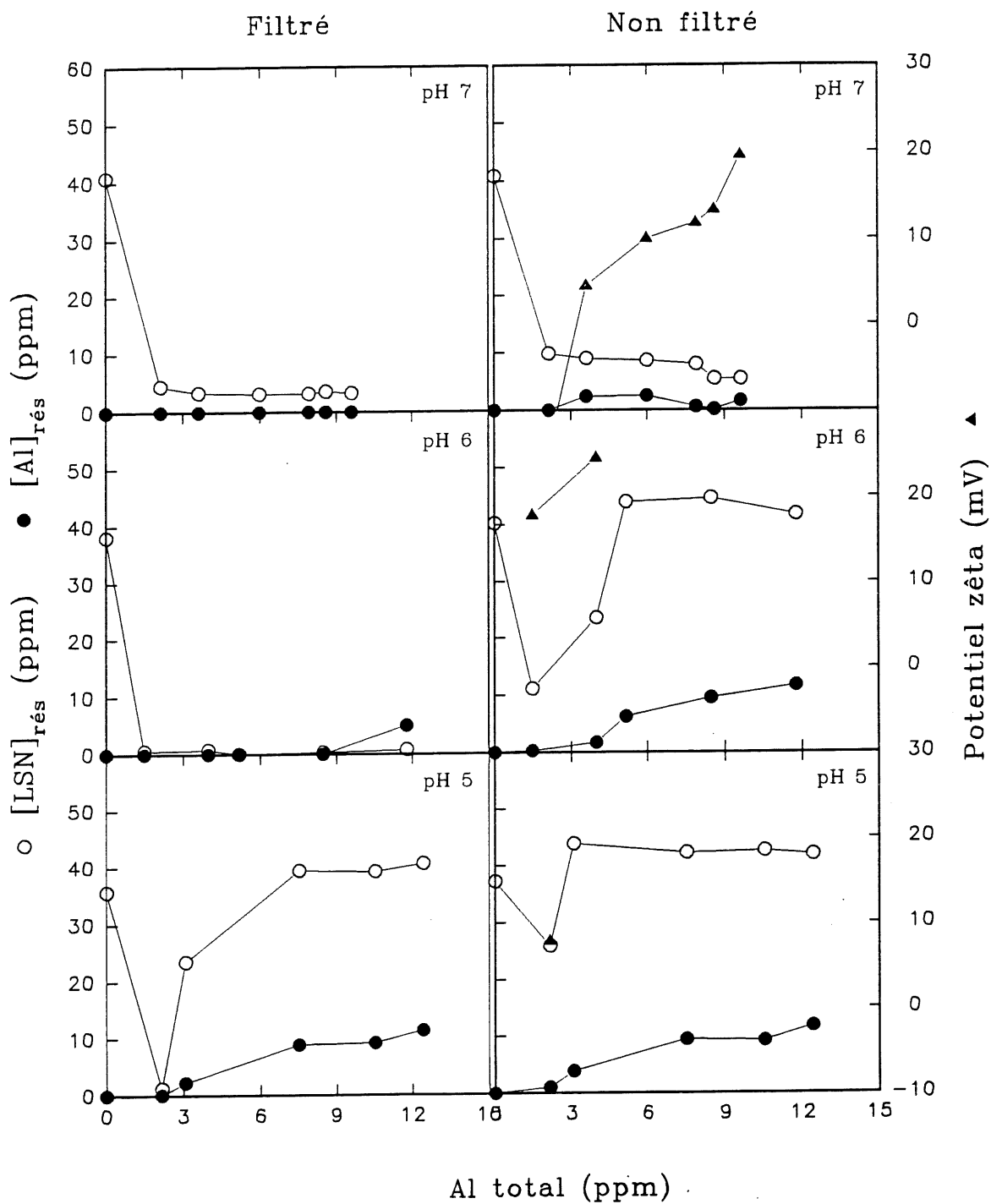


Figure 23: Variation de la LSN résiduelle, de l'aluminium résiduel et du potentiel zêta en fonction de la concentration de PAC à différents pH

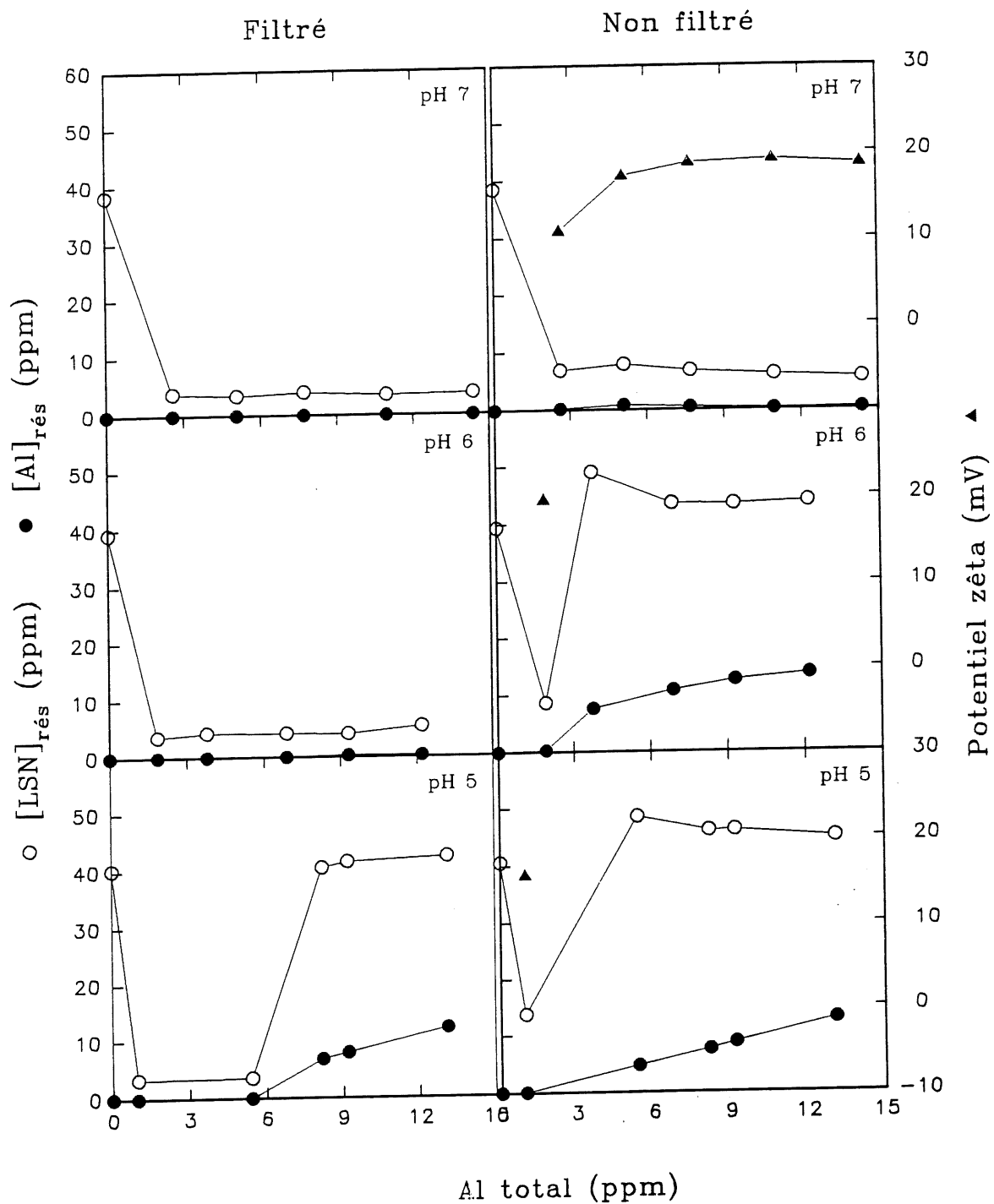


Figure 24: Variation de la LSN résiduelle, de l'aluminium résiduel et du potentiel zêta en fonction de la concentration de PACSi 0,02 à différents pH

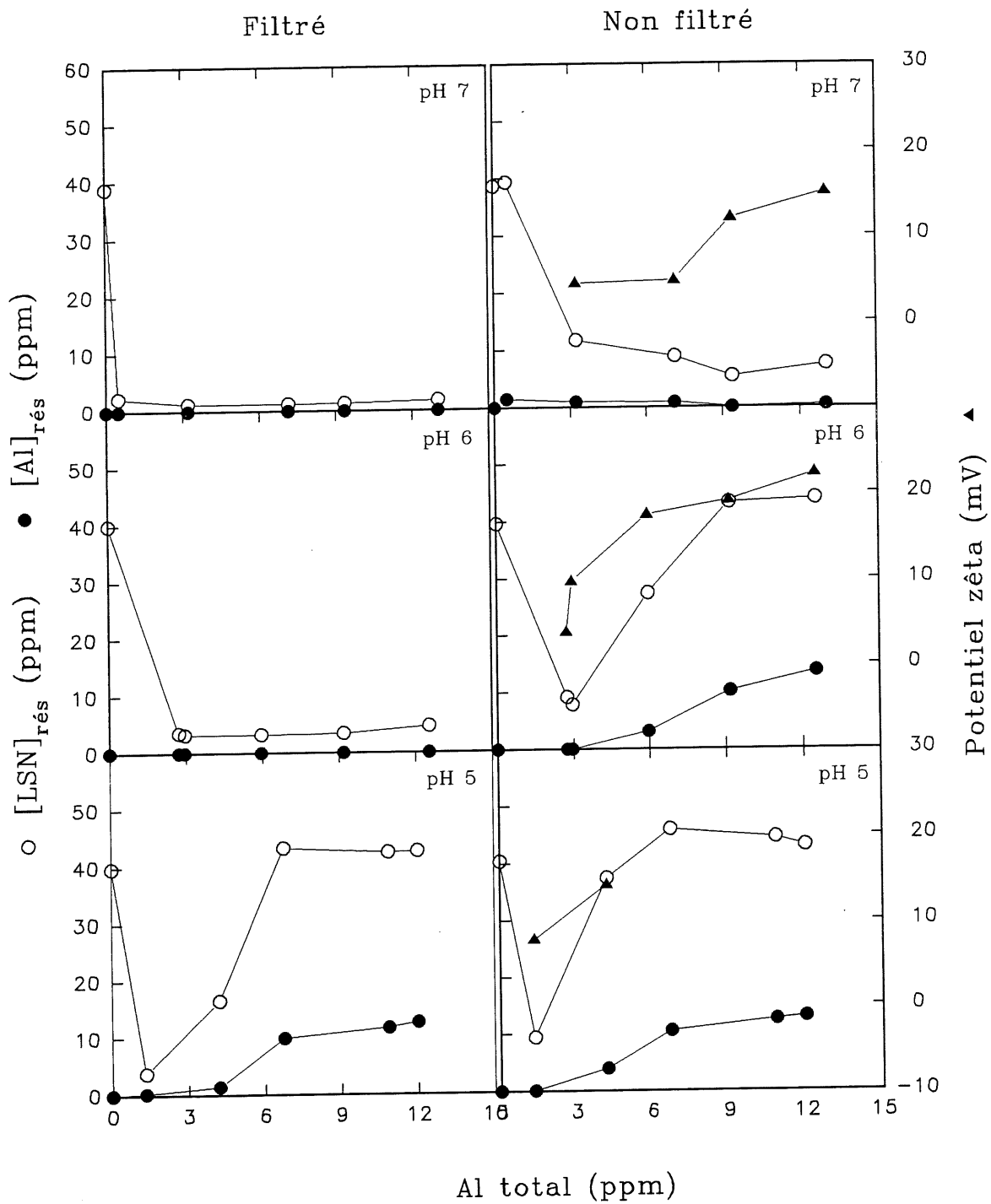


Figure 25: Variation de la LSN résiduelle, de l'aluminium résiduel et du potentiel zêta en fonction de la concentration de PACSi 0,04 à différents pH

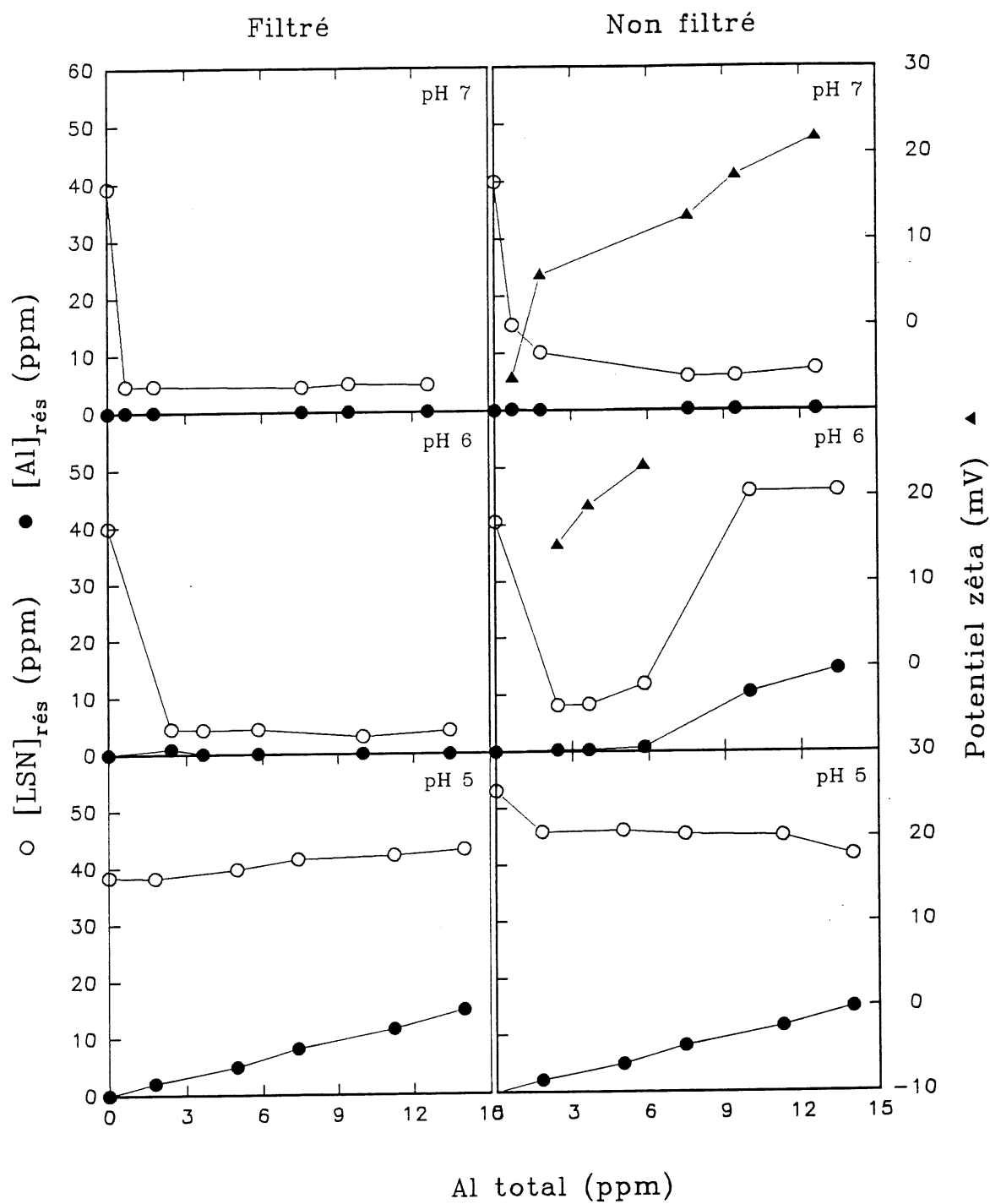


Figure 26: Variation de la LSN résiduelle, de l'aluminium résiduel et du potentiel zéta en fonction de la concentration de PACSi 0,08 à différents pH

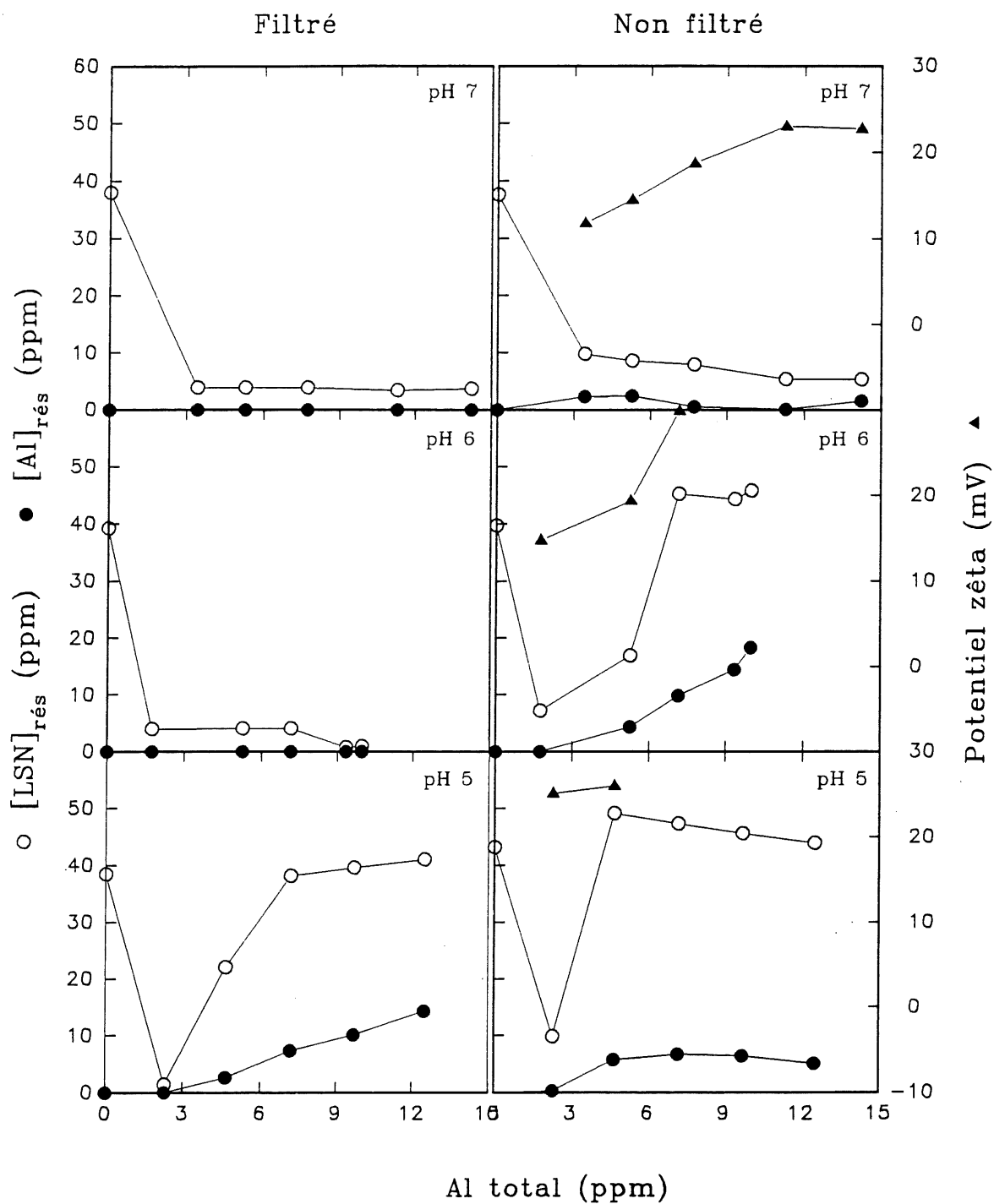


Figure 27: Variation de la LSN résiduelle, de l'aluminium résiduel et du potentiel zêta en fonction de la concentration de PACSO₄ à différents pH

Tableau 19: Concentration résiduelle de LSN (ppm) dans les solutions filtrées pour des additions d'Al de ≈ 3 et ≈ 12 ppm

pH →	≈ 3 ppm Al			≈ 12 ppm Al		
	7	6	5	7	6	5
Alun	7	4	4	4	4	4
PASS	4	3	3	4	3	3
PAC	5	1	1	4	1	40
PACSi 0,02	4	3	3	4	6	35
PACSi 0,04	2	3	4	2	4	40
PACSi 0,08	5	5	38	5	5	45
PACSO ₄	3	3	1	3	1	40

Note : La concentration initiale de LSN est ≈ 40 ppm

La $LSN_{rés}$ va nous renseigner sur l'affinité de la LSN pour les espèces hydrolysées d'aluminium, et l' $Al_{rés}$ représente la proportion d'aluminium du coagulant qui n'a pas participé au processus de coagulation. Le potentiel zêta des floes est aussi une indication précieuse qui peut nous renseigner sur l'interaction entre la LSN et le coagulant.

4.1.1 Lignosulfonate résiduelle et aluminium résiduel des essais avec filtration

En examinant les résultats obtenus pour les eaux traitées avec les divers floclants, et filtrées par la suite, nous observons qu'un ajout de 2 à 3 ppm en Al est suffisant pour réduire la concentration de LSN de 85% ou plus. Tout ajout supplémentaire d'Al ne réduit pas davantage, de façon significative, la concentration en LSN, tel qu'indiqué au tableau 19, ce qui signifie qu'une fraction de celle-ci n'est pas adsorbable sur les floes d'hydroxyde d'aluminium. Une aussi faible quantité d'Al (quelques ppm) pour enlever

autant de LSN (≈ 35 ppm) nous indique que le principal mécanisme d'enlèvement n'est pas lié à l'adsorption, mais plutôt à la formation d'un complexe insoluble entre Al^{+3} et la LSN.

Dans le cas de l'alun et du PASS, les pourcentages d'enlèvement de LSN varient peu avec le pH, et ce, aux pH 5, 6 et 7. Ceci est également observé avec le PAC, les différents PACSi et avec le PACSO_4 , sauf à pH 5. À ce pH, pour tous les flocculants contenant du chlorure, on observe que l'efficacité d'enlèvement est optimale pour les faibles doses de coagulant, mais que cette efficacité diminue considérablement lorsque la dose de coagulant est augmentée. Cette diminution d'efficacité est associée à une augmentation de la concentration d'aluminium résiduelle en solution, tel qu'illustré sur les figures. Il apparaît qu'à ce pH, Cl^- peut remplacer OH^- dans l'hydroxyde d'aluminium et former un complexe hydroxy-chlorure soluble.

4.1.2 Résultats des essais sans filtration

Avec l'alun et le PASS, les résultats obtenus pour les eaux non filtrées sont, en général, comparables à ceux obtenus pour les eaux filtrées, la différence principale étant une concentration résiduelle de lignosulfonate un peu plus élevée dans le premier cas. Pour les flocculants contenant des chlorures, des différences significatives entre les deux séries de résultats apparaissent, principalement à pH 6. À ce pH, on observe souvent que les concentrations résiduelles de LSN et d'aluminium augmentent pour les solutions non filtrées par rapport aux solutions filtrées. Ces résultats indiquent que la lignosulfonate et l'aluminium interagissent bien dans ces conditions, mais que les flocs formés sont difficilement décantables.

Dans les conditions de notre étude, les valeurs de potentiels zêta des flocs sont positives pour tous les flocculants. Ces valeurs deviennent, en général, de plus en plus positives avec l'augmentation de la concentration en Al. Les valeurs de potentiels zêta des flocs sont plus

élevées pour les flocculants contenant des chlorures, comparativement à l'alun et au PASS; ceci est particulièrement vrai à pH 6, ce qui peut expliquer les problèmes de décantation mis en évidence plus haut. À pH 5, il arrive que les potentiels zêta ne puissent être mesurés parce qu'il n'y a pas suffisamment de floccs formés.

4.2 Étude de l'adsorption sur floccs formés *in situ*

Dans cette partie, le processus de floculation est identique à celui de la section précédente; cependant, nous avons fixé la concentration de coagulant (alun, PASS, PAC) à une valeur proche de 5 ppm en Al et fait varier celle de la LSN et de ses fractions (<300 kD, <10 kD et <1 kD) jusqu'à une valeur d'environ 0,2 g solide/l. Le pH est ajusté à des valeurs de 5 et 7. À partir des résultats obtenus, des isothermes d'adsorption ont été tracées (quantité de LSN adsorbée par gramme d'aluminium précipité en fonction de la concentration de LSN à l'équilibre). Ces isothermes sont présentées aux figures 28 et 29 pour les pH finaux 7 et 5 respectivement. Elles ont été réalisées avec un critère tel que le pourcentage d'aluminium flocculé est supérieur à 80%.

4.2.1 Potentiel zêta

Les valeurs de potentiel zêta des floccs avec les coagulants (alun, PASS, PAC) pour l'enlèvement de la LSN, des fractions <300 kD et <1 kD, sont reportées dans le tableau 20. Dans tous les cas, le potentiel zêta diminue avec l'augmentation de la concentration de LSN. On observe d'après les mesures de potentiel zêta, une différence nette entre l'alun et le PASS. Dans le cas de l'alun, pour une même concentration de LSN, le potentiel zêta est plus positif que celui du PASS (ou moins négatif). Dans le cas du PAC, très peu de valeurs de potentiel zêta sont disponibles car il n'y a pas assez de floccs formés; Cependant, dans le cas des valeurs disponibles aux tableaux, le potentiel zêta des floccs formés avec le PAC semble encore plus positif que celui des floccs formés avec l'alun ou le PASS. Ces observations vont dans le même sens que celles faites dans la section précédente. L'effet du

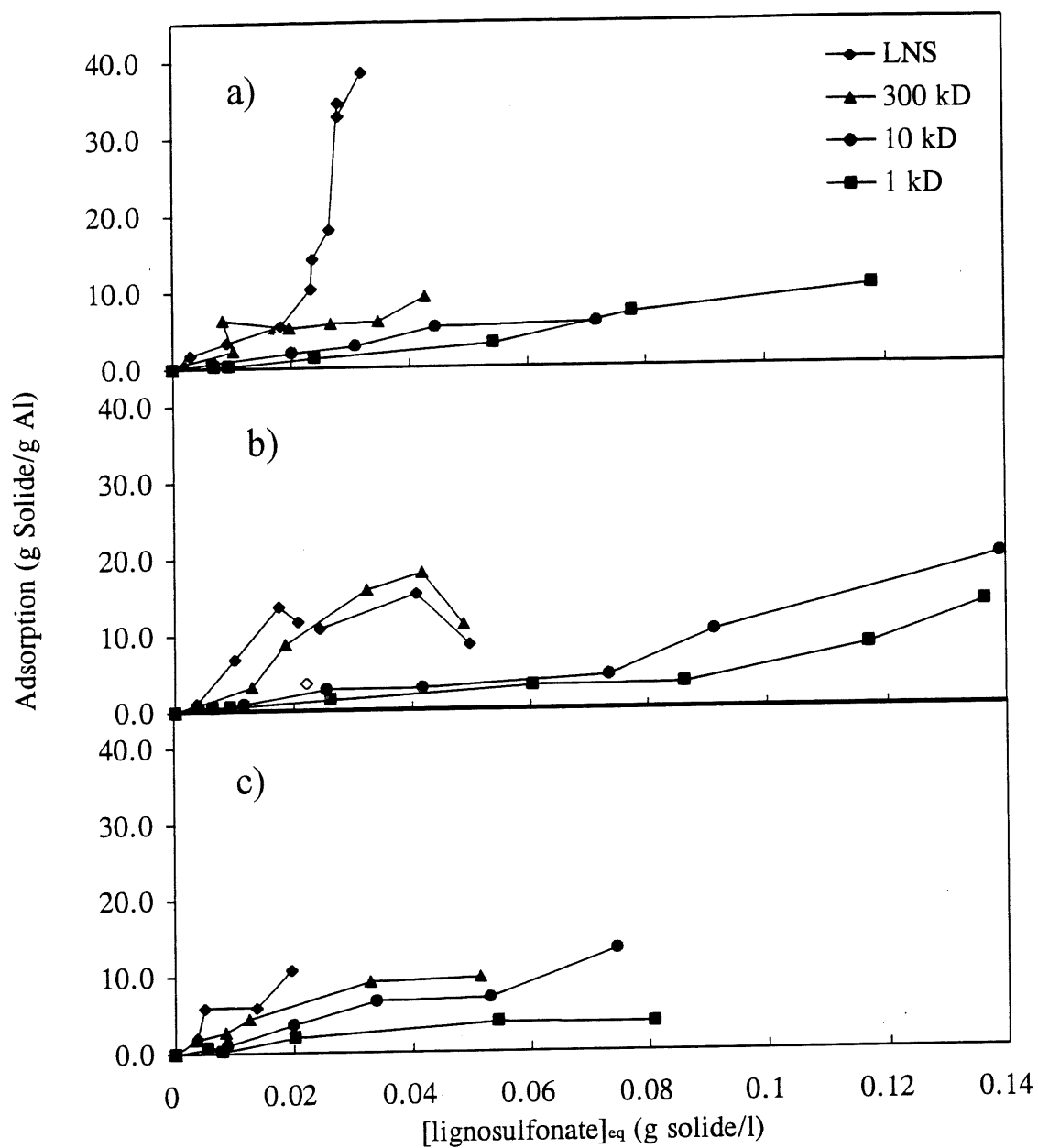


Figure 28: Isothermes d'adsorption sur floes formés *in situ* à pH 7: a) alun; b) PASS; c) PAC

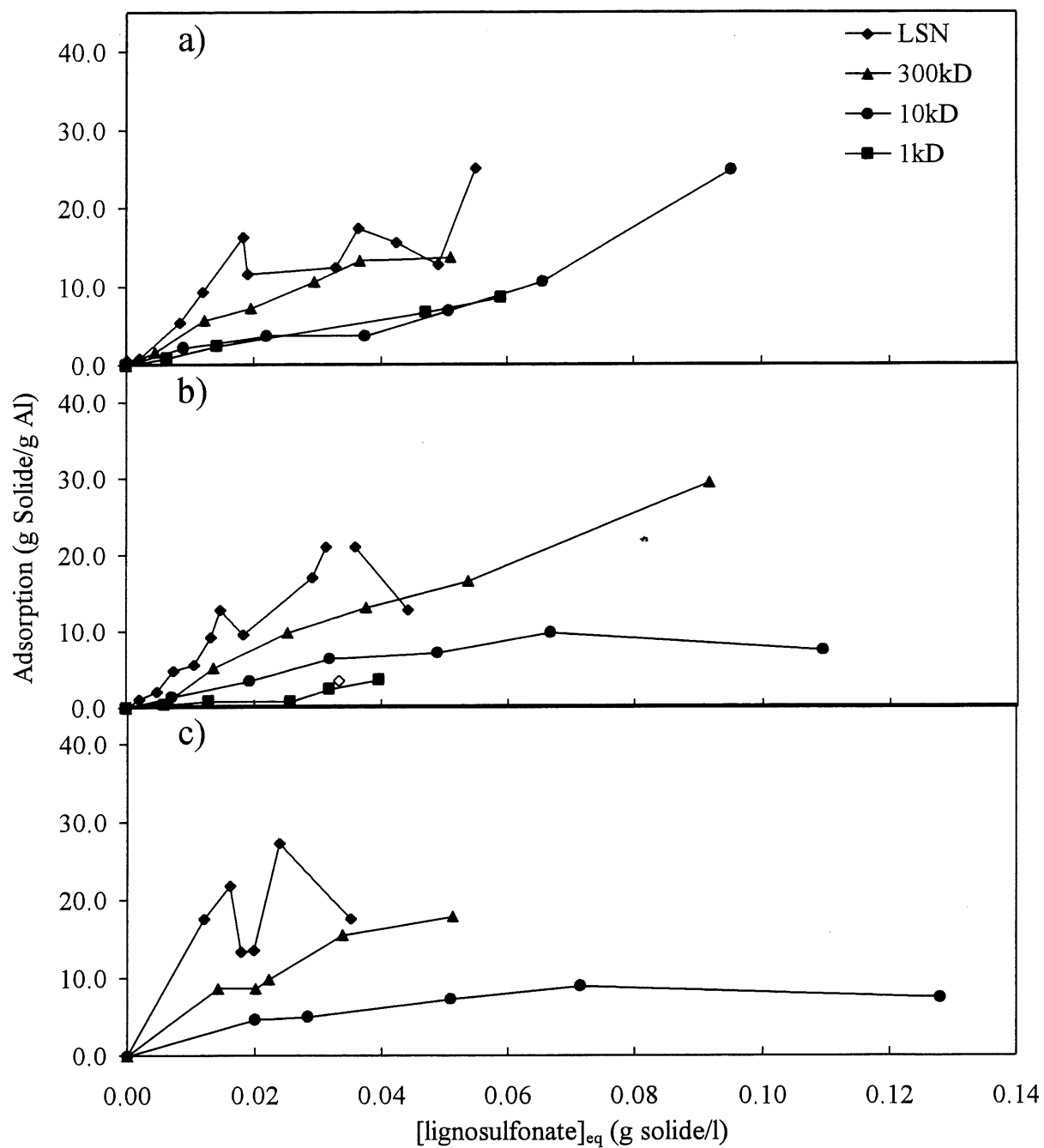


Figure 29: Isothermes d'adsorption sur flocs formés *in situ* à pH 5: a) alun; b) PASS; c) PAC

Tableau 20: Valeurs de potentiel zêta des flocs formés *in situ*, en présence de LSN et de ses fractions < 300kD et <1 kD

LSN g solide/l	Alun		PASS		PAC	
	pH 5	pH 7	pH 5	pH 7	pH 5	pH 7
0,010	-	7	25	4	-	11
0,030	-	1	-	-14	-	-
0,040	-	-	-11	-13	-	-
0,050	-	-	-	-16	-	-
0,060	-2	-2	-14	-17	-	-
0,080	-	-8	-	-21	-	-
0,100	-13	-12	-	-	-	-
0,110	-	-12	-14	-	-	-
0,120	-	-13	-	-	-	-

< 300 kD g solide/l	Alun		PASS		PAC	
	pH 5	pH 7	pH 5	pH 7	pH 5	pH 7
0,010	-	-	-	4	-	13
0,030	-	5	-	-7	-	-
0,040	-	-	-	-7	-	7
0,050	-	3	-	-8	-	-
0,065	-	-5	-	-12	-	-
0,080	-	-6	-	-15	-	-10
0,090	-	-12	-	-15	-	-
0,110	-	-	-	-15	-	-32
0,130	-	-13	-	-16	-	-

< 1 kD g solide/l	Alun		PASS		PAC	
	pH 5	pH 7	pH 5	pH 7	pH 5	pH 7
0,005	16	12	22	15	-	-
0,010	-	9	-	11	-	21
0,020	16	-	20	-	-	-
0,040	-	-	19	-	-	-

pH sur le potentiel zêta ressort clairement; à pH 7 il est plus négatif qu'à pH 5. Le potentiel zêta devient de moins en moins négatif au fur et à mesure que la masse molaire diminue. On remarque que la fraction $< 1\text{kD}$ présente les valeurs de potentiel zêta les plus positives.

4.2.2 Isothermes d'adsorption

On remarque que la plupart de ces isothermes illustrées aux figures 28 et 29 présentent un plateau. À titre de comparaison, la quantité de LSN adsorbée pour une concentration de LSN à l'équilibre de $0,02\text{ g solide/l}$ est résumée au tableau 21.

De façon générale, selon ce tableau, on remarque que l'adsorption à pH 5 est supérieure à celle à pH 7, et que l'adsorption diminue lorsque la masse molaire de la LSN diminue, et ce aux deux pH étudiés et pour l'ensemble des coagulants (alun, PASS, PAC). La LSN non fractionnée semble s'adsorber mieux sur les floccs d'aluminium, comparativement aux diverses fractions retenues ($< 300\text{ kD}$, $< 10\text{ kD}$, $< 1\text{ kD}$), et ce, aux deux pH finaux. Cette observation est étonnante, puisqu'elle implique qu'il y a une synergie entre les macromolécules de différente taille vis-à-vis de l'adsorption.

L'allure de certaines isothermes diffère de la forme générale telle, par exemple, l'isotherme avec l'alun à pH 7 de la LSN comparativement à celle de la fraction $< 300\text{ kD}$, effectuée dans les mêmes conditions. Dans le cas des isothermes avec la LSN non fractionnée, la linéarisation s'est avérée difficile à atteindre avec le modèle de Langmuir. Nous avons donc appliqué le traitement de Frumkin-Fowler-Guggenheim (FFG), spécifiquement développé pour tenir compte des interactions latérales à la surface (163). Les autres isothermes ont été linéarisées par le traitement de Langmuir.

Tableau 21: Quantité de LSN adsorbée (en %) pour une concentration à l'équilibre fixe de LSN (0,02 g solide/l) par gramme d'aluminium précipité

Coagulant→	Alun		PASS		PAC	
Contaminant↓	pH 7	pH 5	pH 7	pH 5	pH 7	pH 5
Lignosulfonate	18	33	27	44	22	44
<300 kD	9	15	18	18	11	18
<10 kD	4	7	4	7	7	9
<1 kD	2	2	2	2	2	-

Les figures 30 et 31 représentent des exemples de linéarisation des isothermes d'adsorption de la LSN et de ses fractions. Dans les tableaux 22 et 23 sont reportés respectivement les paramètres des régressions linéaires des isothermes d'adsorption de la LSN traitées avec la correction de FFG, et ceux des isothermes d'adsorption des fractions inférieures traitées avec le modèle de Langmuir. Les paramètres a et X_m , B et ΔG° sont déterminés à partir de la pente et de l'ordonnée à l'origine de l'isotherme linéarisée. De façon générale, on remarque d'abord que la quantité maximale pouvant être adsorbée est inversement proportionnelle au pH. Une seconde remarque est à observer, c'est que les valeurs de la quantité maximale absorbée sont proportionnelles à la masse molaire de la LSN.

Tableau 22: Paramètres de régression des isothermes d'adsorption avec correction de FFG

Contaminant↓	Paramètres↓	Alun		PASS		PAC	
pH final→		7	5	7	5	7	5
Lignosulfonate	a	2	1,3	1,5	1,5	1,5	1,5
	B	73,8	$6,9 \cdot 10^5$	$73 \cdot 10^3$	-	179	$5 \cdot 10^{11}$
	r^2	0,97	0,94	0,99	-	0,94	0,95
	ΔG° (kJ/mol)	-16	-33	-28	-	-13	-67

a: coefficient d'interaction; B: constante d'adsorption

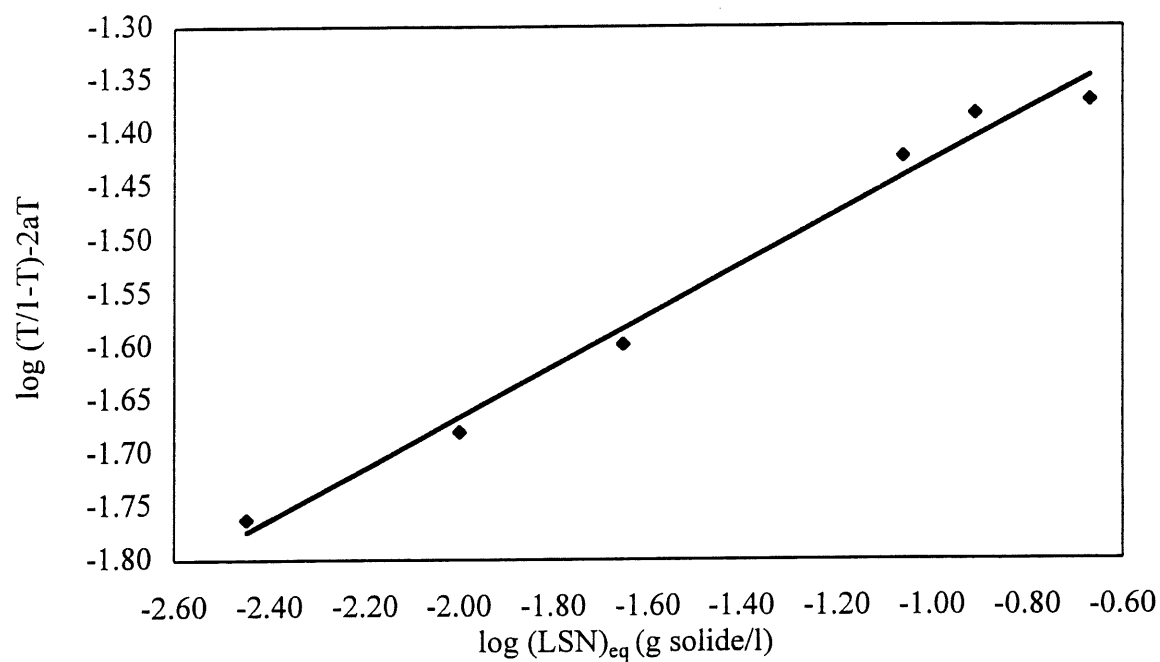


Figure 30: Exemple de linéarisation des isothermes d'adsorption avec la correction de FFG dans le cas de la LSN

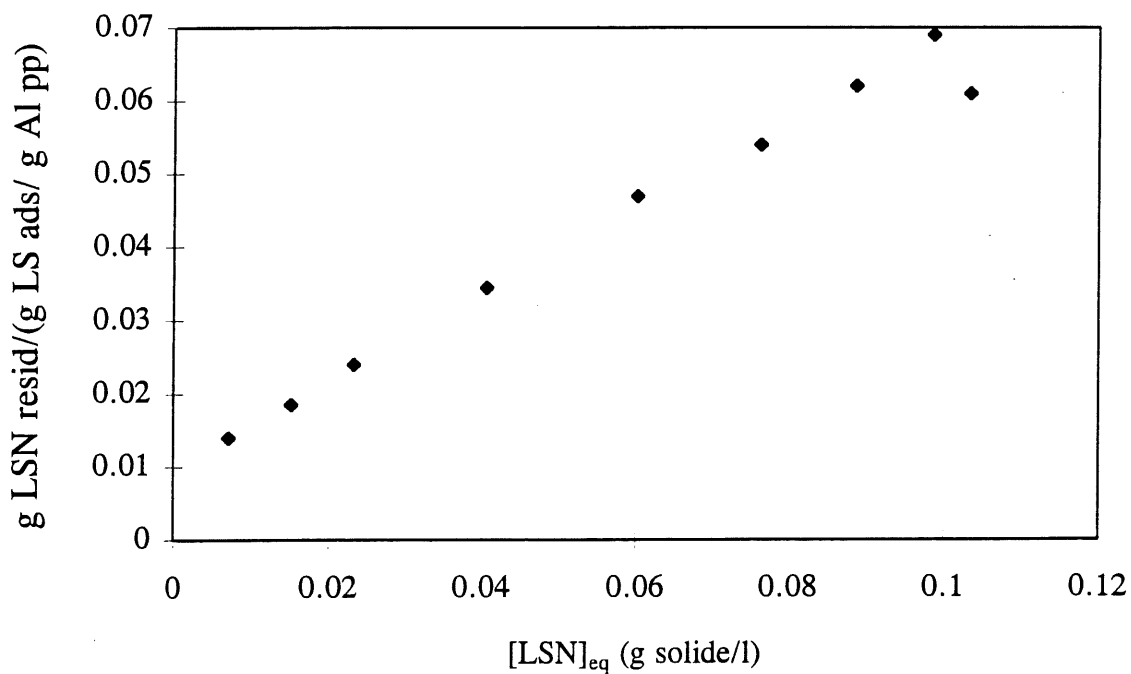


Figure 31: Exemple de linéarisation des isothermes d'adsorption dans le cas de la fraction < 10 kD

Tableau 23: Paramètres de régression des isothermes d'adsorption de Langmuir pour les fractions de LSN <300 kD, <10 kD et <1 kD

Contaminant↓	Paramètres↓	Alun		PASS		PAC	
		7	5	7	5	7	5
< 300 kD	X_m	9,71	25,64	-	-	11,76	45,45
	r^2	0,97	0,97	-	-	0,95	0,99
	ΔG° (kJ/mol)	-10	-8	-	-	-10	-6
< 10 kD	X_m	1,68	6,76	-	9,35	-	8,33
	r^2	0,92	0,97	-	0,83	-	0,95
	ΔG° (kJ/mol)	-10	-9	-	-10	-	-11
< 1 kD	X_m	-	-	5,88	1,62	5,56	-
	r^2	-	-	0,93	0,98	0,98	-
	ΔG° (kJ/mol)	-	-	-7	-9	-8	-

X_m quantité maximale de LSN adsorbée, r^2 coefficient de corrélation.

4.3 Étude de l'adsorption sur flocs préformés

Dans cette section, nous étudions les interactions qui existent entre la LSN ainsi que les fractions <300 kD et <10 kD et les flocs préformés d'alun et de PASS à deux pH finaux soit 5 et 7. Les résultats obtenus sont présentés sous forme d'isothermes aux figures 32 et 33.

4.3.1 Lignosulfonate résiduelle

Selon les résultats des essais de floculation, on remarque de façon générale, pour l'alun et le PASS, que la concentration de $LSN_{rés}$ augmente lorsque la concentration de LSN augmente, et ce, quel que soit le pH final. Cette remarque est également valide pour les fractions de LSN. Il faut dire que la LSN ou ses fractions vont s'adsorber sur la surface des flocs préformés; lorsque cette surface est recouverte, la LSN ajoutée ne fera qu'augmenter la $LSN_{rés}$.

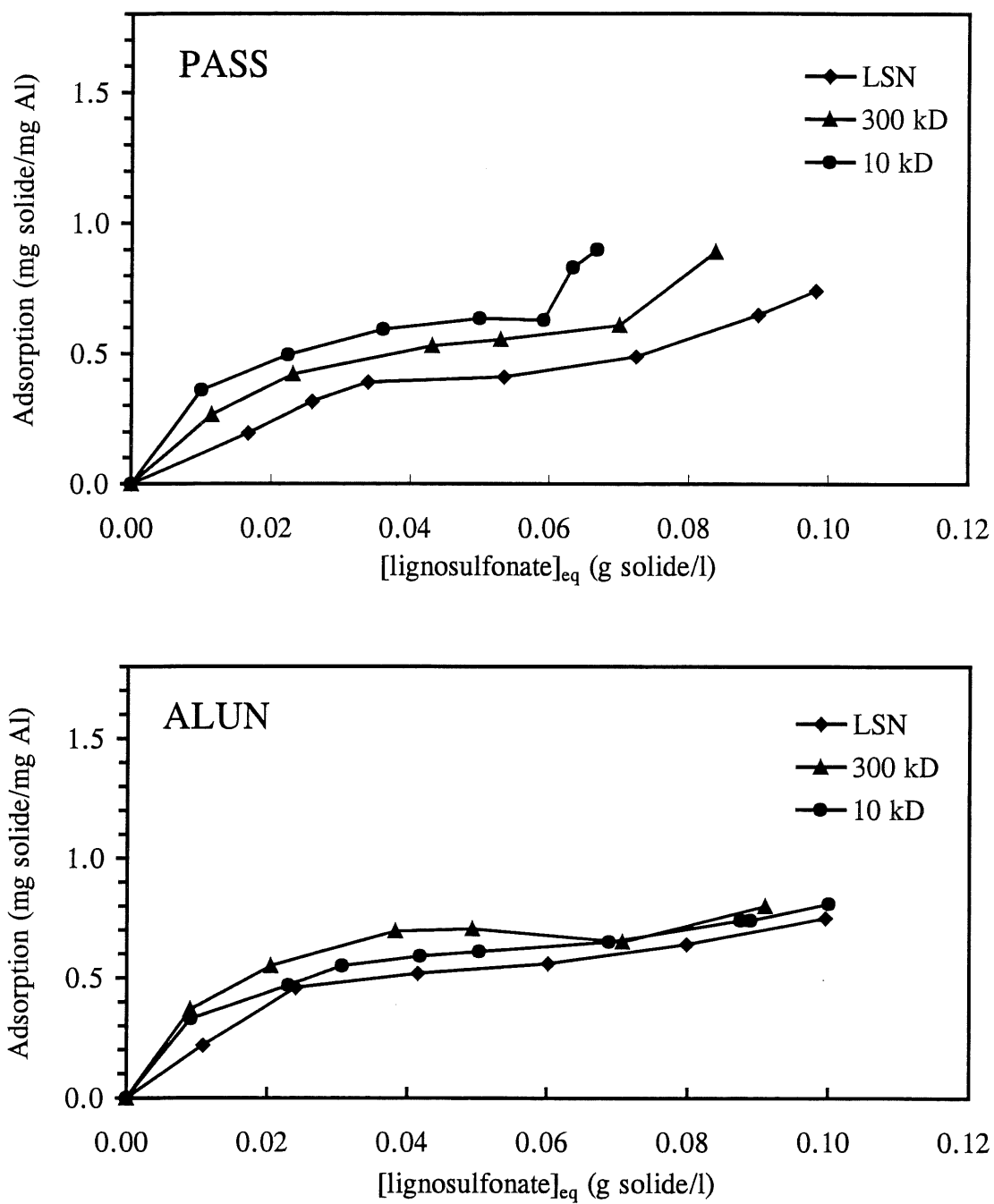


Figure 32: Isothermes d'adsorption sur flocs préformés de PASS et alun à pH 7

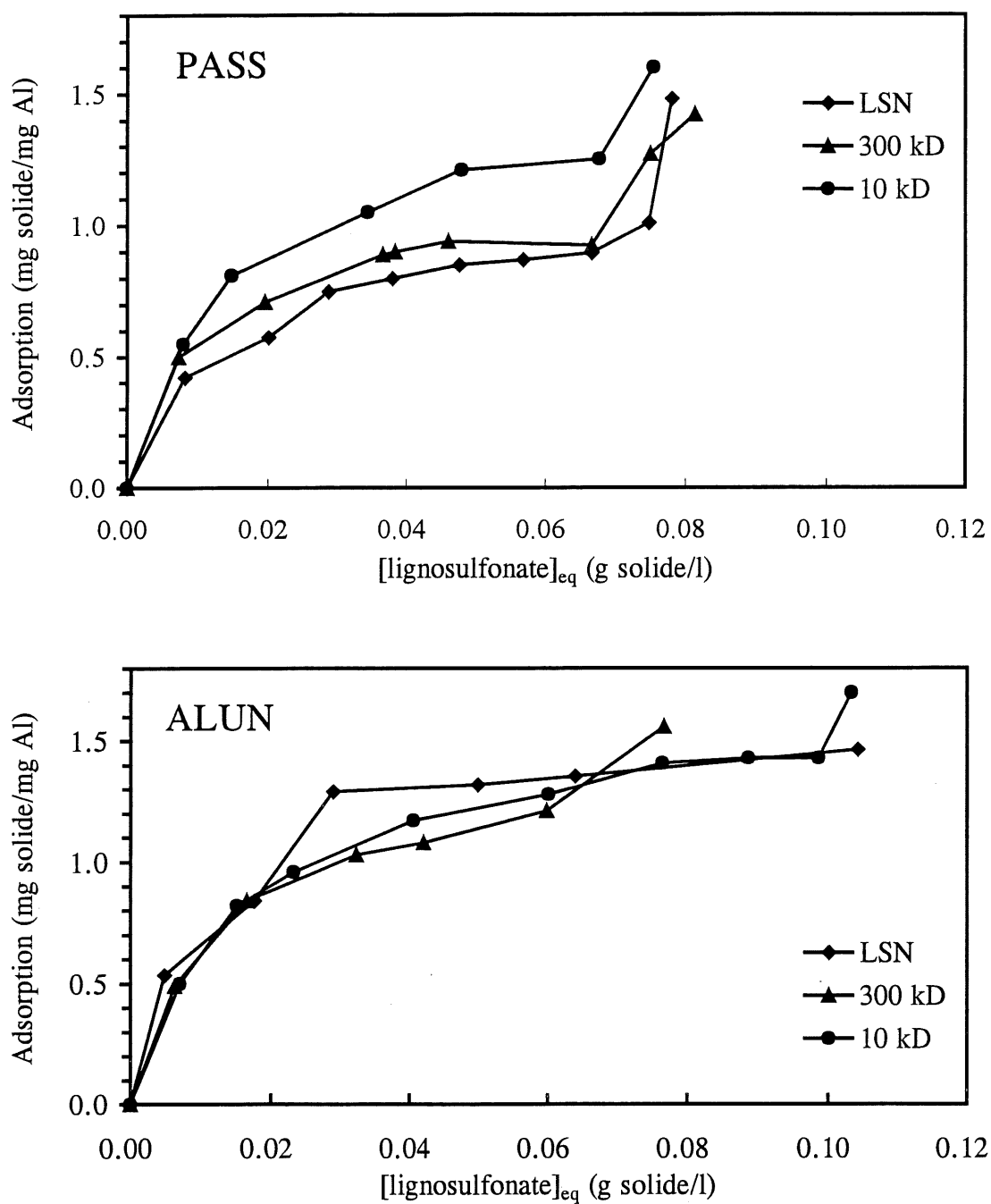


Figure 33: Isothermes d'adsorption sur flocs préformés de PASS et alun à pH 5

4.3.2 Isothermes d'adsorption

On remarque que l'adsorption de la LSN ainsi que celle de ses fractions de faible masse molaire sur les floccs préformés dépend fortement du pH. Le palier de saturation de l'isotherme correspond à une quantité adsorbée de LSN supérieure à pH 5 qu'à pH 7, et ce, quelle que soit la masse molaire, et que les floccs soient issus du PASS ou de l'alun. On remarque que les polymères de masse molaire élevée sont moins adsorbés sur les floccs préformés de PASS comparativement aux polymères de faible masse molaire, et ce, quel que soit le pH. La situation inverse est observée sur les floccs préformés d'alun. De façon générale, la différence entre les isothermes d'adsorption des polymères sur les floccs formés *in situ* et préformés est très nette: les quantités adsorbées dans le premier cas sont de 10 à 20 fois supérieures à celles du second.

Les graphes d'adsorption sur floccs préformés appuient l'hypothèse d'une adsorption de type Langmuir. Dans ce cas, les isothermes se linéarisent parfaitement avec de bons coefficients de corrélation. Un exemple de linéarisation est présenté à la figure 34. Les paramètres de régression déterminés à partir de la linéarisation sont reportés au tableau 24.

Nous avons aussi remarqué que la grosseur des floccs préformés dépendait beaucoup du pH. À pH 7, les floccs sont très gros, alors qu'à pH 5 ils sont plus petits. À pH 5, les floccs préformés d'alun semblent permettre une adsorption légèrement supérieure de la LSN et de ses fractions par rapport à ceux du PASS. La situation est cependant inverse à pH 7 où le PASS apparaît être un meilleur adsorbant. Les valeurs d'énergie libre standard à l'équilibre de l'adsorption de la LSN et des fractions inférieures sont d'un même ordre de grandeur aux deux pH finaux.

Tableau 24: Paramètres de régression des isothermes de Langmuir sur les flocs préformés

Contaminant↓	Paramètres↓	alun		PASS	
		5	7	5	7
LSN	X_m	1,09	0,62	1,02	0,66
	r^2	0,96	0,99	0,77	0,99
	ΔG° (kJ/mol)	-8	-12	-10	-12
< 300 kD	X_m	1,22	0,69	1,10	0,85
	r^2	0,97	0,99	0,80	0,78
	ΔG° (kJ/mol)	-12	-12	-8	-11
< 10 kD	X_m	1,10	0,59	1,31	0,94
	r^2	0,98	0,99	0,99	0,99
	ΔG° (kJ/mol)	-13	-11	-11	-11

X_m quantité maximale de LSN adsorbée, r^2 coefficient de corrélation

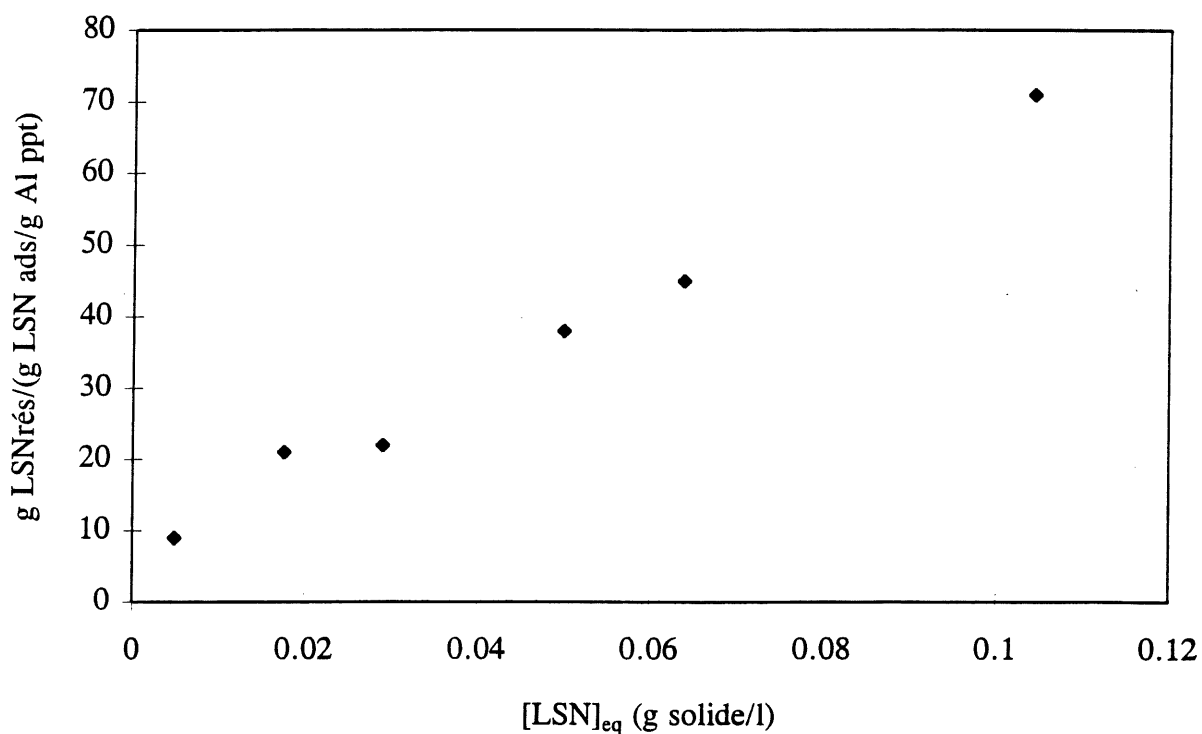


Figure 34: Exemple de linéarisation de l'isotherme d'adsorption sur flocs préformés d'alun avec la LSN à pH 5

4.4 Étude de la cinétique de floculation à l'aide du compteur Coulter

Le compteur Coulter est un appareil qui permet de mesurer le nombre et la dimension des particules suspendues dans un liquide conducteur. Le but d'appliquer la technique du Coulter à des essais de floculation est de tenter, à partir des résultats enregistrés, de quantifier l'effet de divers contaminants sur la cinétique de floculation. Pour aborder cette partie, nous avons d'abord considéré des tests d'hydrolyse et de floculation dans des milieux en absence et en présence de particules de latex. Ceci va nous permettre de mieux évaluer la sensibilité de l'appareil. Ensuite, nous avons étudié l'effet d'une série de contaminants, soit NO_3^- , Cl^- , PO_4^{3-} , acide humique, DBS, LSN, sur la dimension ainsi que le nombre de floccs formés.

4.4.1 Hydrolyse et floculation en présence de particules de latex

Cette section présente les résultats préliminaires obtenus avec le Coulter sur la cinétique de formation des floccs dans le cas d'un système contenant des particules de latex, et ce, pour vérifier le fonctionnement de l'appareil avec des particules de dimension connue. Ces essais ont été réalisés dans la solution de KCl alcaline avec quelques gouttes d'une solution de latex ($5,11\ \mu\text{m}$). La procédure de floculation est la même que sur le flocculateur (voir 3.3.2), mais on prend des aliquots de 200 ml; la sonde utilisée a un orifice de $70\ \mu\text{m}$. La figure 35 représente l'évolution du diamètre moyen et celle du nombre total de particules en fonction du temps, dans le cas d'un essai de floculation avec le PASS. Les résultats obtenus indiquent bien qu'il nous est possible de suivre le processus de floculation au moyen du compteur Coulter. Il est à noter que les temps requis d'agitations forte et faible sont respectés et que l'injection du coagulant a lieu pendant les deux premières minutes d'agitation forte. Les premiers points correspondent à la mesure des diamètres sans PASS, et là, on remarque que le diamètre initial mesuré correspond bien à celui des particules de

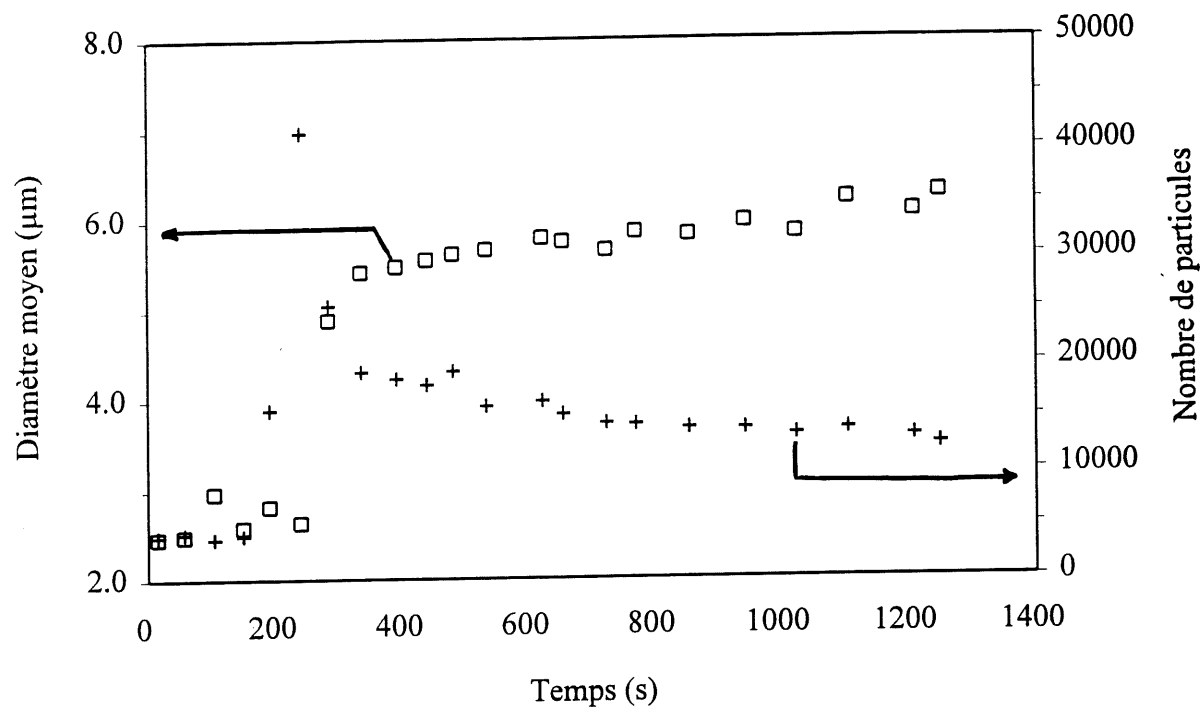


Figure 35: Application du compteur Coulter lors d'un essai de floculation avec du PASS et latex 5,11 μm , sonde 70 μm

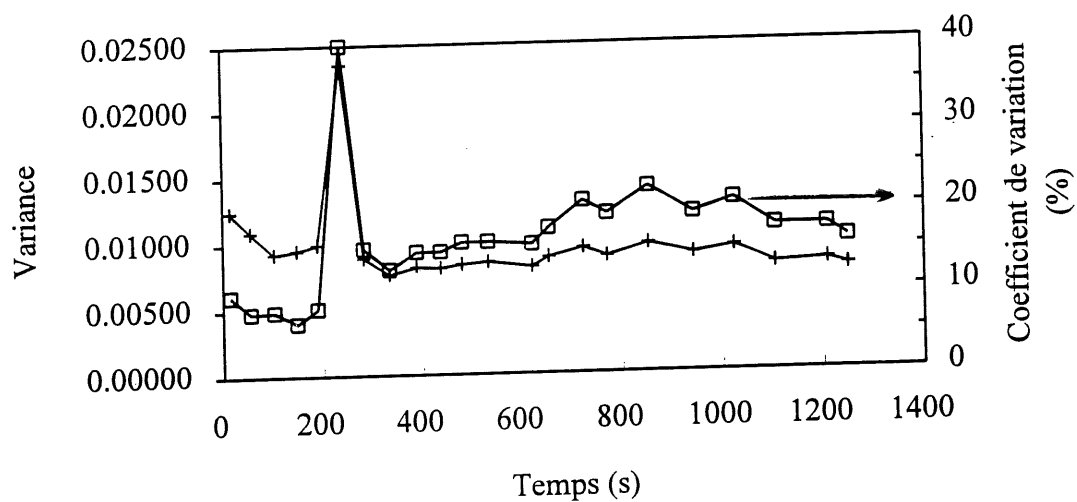


Figure 36: Exemple de l'évolution de la variance et du coefficient de variation en fonction du temps

latex utilisées. Par ailleurs, pour assurer que la mesure est correcte, concernant le diamètre moyen des particules comptabilisées, le programme informatique indique la variance et le coefficient de variation. La variance est une mesure de dispersion de valeurs, alors que le coefficient de variation mesure l'importance relative de la distribution. Ce coefficient, exprimé habituellement en pourcentage, sert de mesure d'homogénéité d'une distribution. Un exemple de l'évolution de la variance et du coefficient de variation en fonction du temps est présenté à la figure 36.

D'après l'équation [1.13], le graphique $1/N(t)$ en fonction du temps devrait démontrer une relation linéaire. Deux exemples de relevé, représentés à la figure 37, montrent que les résultats expérimentaux confirment les prédictions théoriques. On peut aussi, à partir de l'équation [1.15], relever $\ln(D)$ en fonction de $\ln(t)$; on devrait obtenir une droite de pente $1/3$ (figure 38). Les relations observées sont en général linéaires, mais dans certains relevés, la pente diffère de la valeur prédite.

4.4.2 Hydrolyse et floculation en absence de particules de latex

Dans la section précédente, nous avons suivi l'hydrolyse et la floculation en présence de particules de latex. Dans cette section, nous présentons les résultats obtenus en absence de particules de latex. La figure 39 représente des résultats types que l'on peut obtenir. Les variations du diamètre moyen et du nombre de particules suivent les prédictions des lois cinétiques de Smoluchowski. La différence principale par rapport au milieu contenant des particules de latex, c'est que le nombre initial de particules est très faible.

Dans un souci d'application, nous cherchions à savoir s'il était possible de procéder avec le compteur Coulter, eu égard à sa reproductibilité et à sa précision, à un travail de comparaison. Ainsi, dans un premier temps, nous avons voulu comparer les dimensions des floes formés avec divers coagulants.

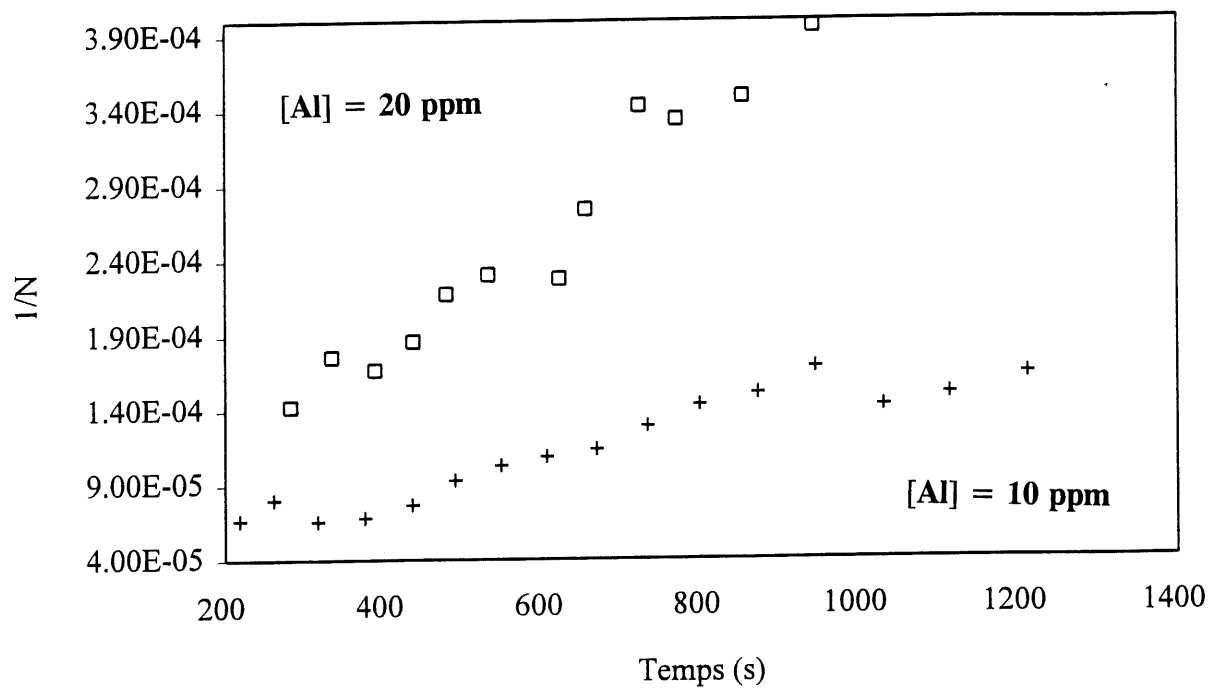


Figure 37: $1/N(t)$ en fonction du temps lors d'essais de floculation avec le PASS

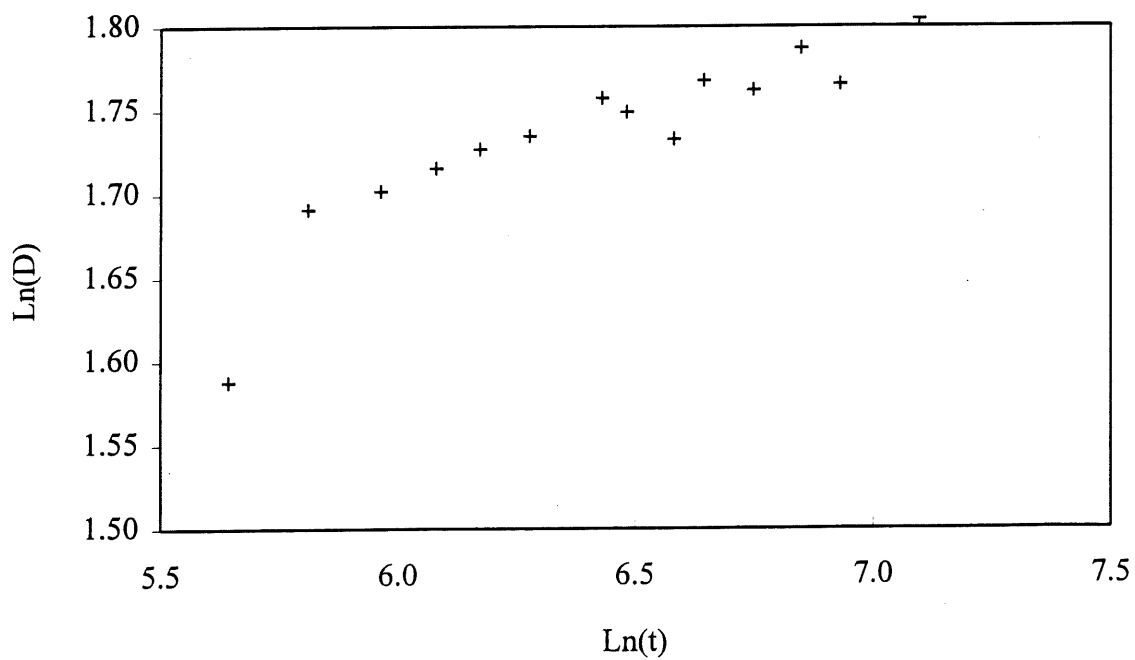


Figure 38: Exemple de relevé de $\ln(D)$ en fonction de $\ln(t)$

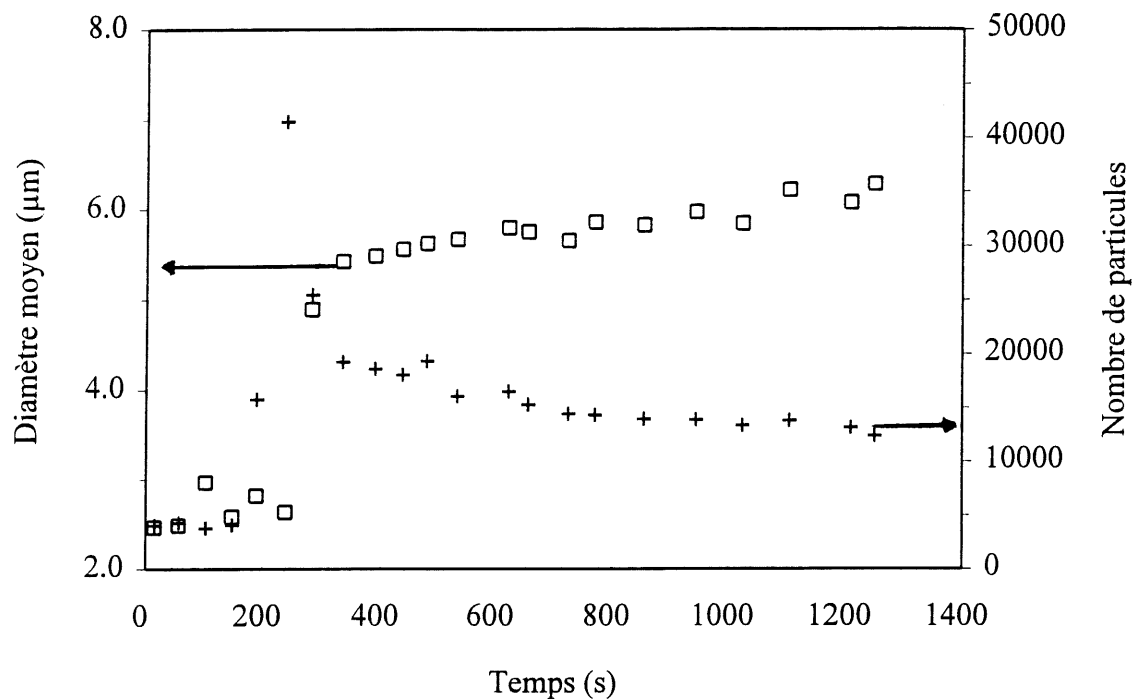


Figure 39: Application du Coulter dans un essai de floculation avec le PASS, sonde $70\ \mu\text{m}$

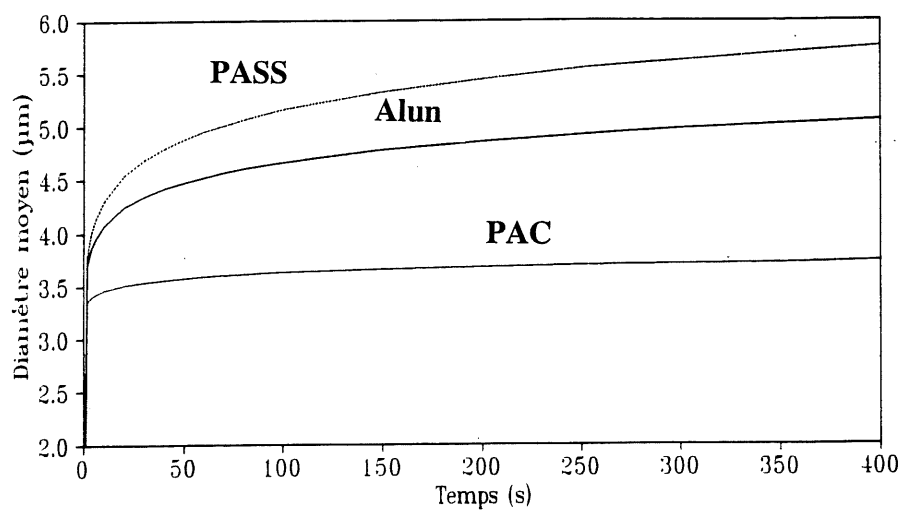


Figure 40: Comparaison des diamètres moyens des floes formés avec le PASS, l'alun et le PAC (9 ppm Al)

Des essais de floculation ont été effectués avec les coagulants suivants: l'alun, le PASS et un PAC. Les conditions de floculation étaient identiques, et le pH final était ajusté à une valeur proche de 7. Les résultats obtenus sont représentés à la figure 40. On remarque que, dans les mêmes conditions de floculation, le PASS forme des floccs de dimension supérieure à ceux formés avec l'alun ou le PAC, tel qu'observé à l'oeil nu lors des tests avec le floculateur. On constate ainsi que l'on dispose d'un bon outil en mesure de détecter les floccs dès les premiers instants de formation.

4.4.3 Effet des nitrates

La figure 41 représente l'évolution du diamètre moyen des floccs en fonction du temps lors d'essais de floculation avec l'alun et PASS en présence de nitrates. Nous avons considéré trois niveaux de concentrations pour chaque coagulant (1,8, 9,1 et 54,7 ppm en Al), mais seuls deux sont présentés (1,8 et 54,7 ppm Al). Les valeurs de pH final étaient de 7 pour les expériences avec 1,8 ppm Al et de 6, pour celles avec 54,7 ppm.

Des remarques essentielles peuvent être formulées, à savoir que dans tous les cas, les diamètres moyens des floccs formés avec le PASS sont toujours plus élevés que ceux des floccs formés avec l'alun. On remarque aussi, de façon générale, que les nitrates avec l'alun semblent montrer un effet systématique sur la croissance et la dimension des floccs formés, alors qu'avec le PASS, l'effet est aléatoire, c'est-à-dire que certaines courbes de croissance sont inversées par rapport à la concentration. Il faut noter que le précipité d' $\text{Al}(\text{OH})_3$ a son potentiel isoélectrique proche de 9. À des valeurs de pH inférieures, comme dans notre cas, la charge de surface est positive; il est ainsi possible pour les anions de s'adsorber sur la surface.

Dans le tableau 25 sont reportés les principaux résultats des essais de floculation adaptés au Coulter avec les nitrates. Les coefficients d'efficacité de collision (α) sont obtenus à partir

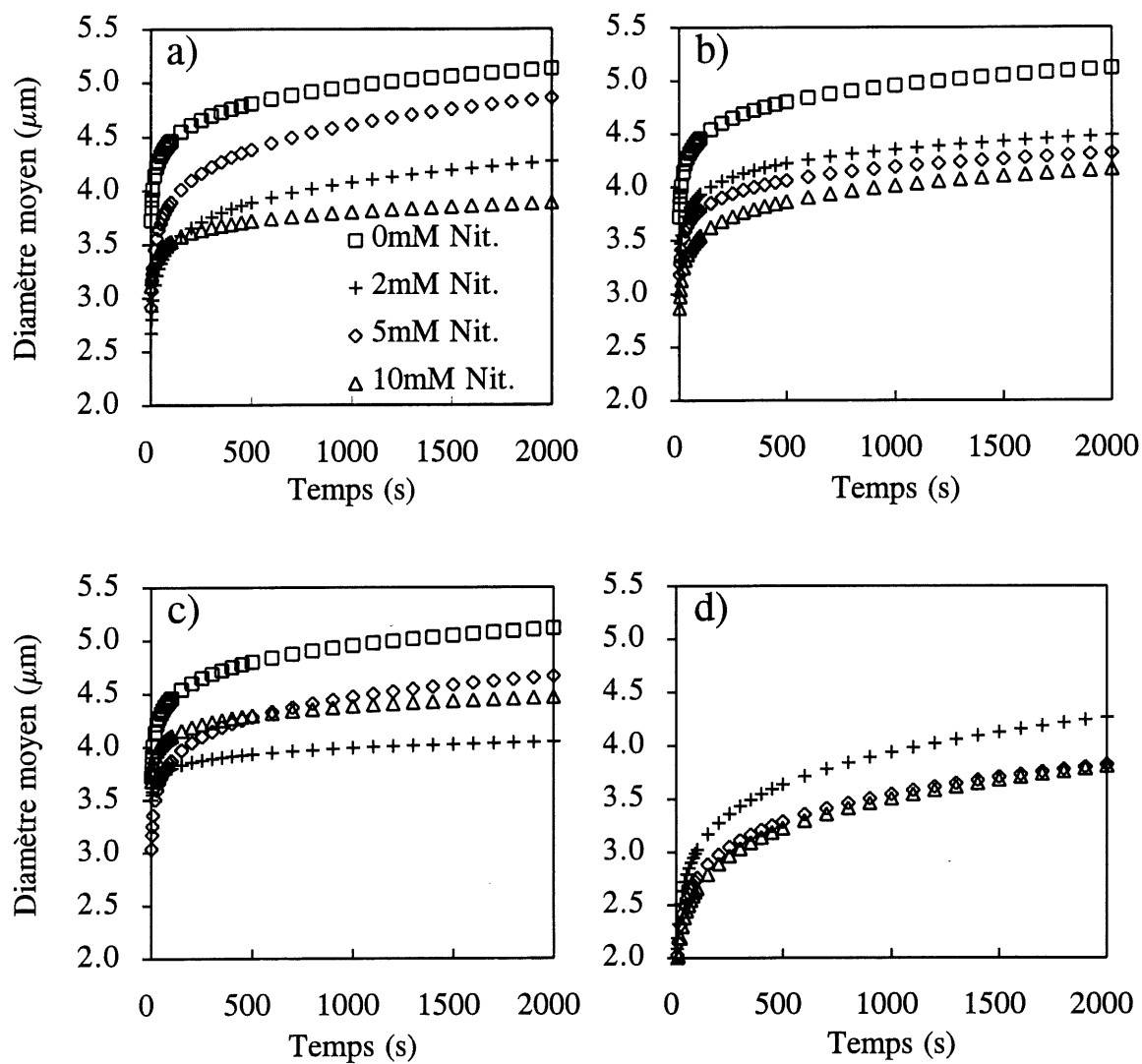


Figure 41: Effet des nitrates

a) PASS; b) alun (1,8 ppm Al, pH final \approx 7);

c) PASS; d) alun (54,7 ppm Al, pH final \approx 6)

de la pente $1/N(t)$ en fonction du temps, K_f est la constante de vitesse. On remarque, d'après les valeurs du tableau, que dans le cas des faibles concentrations en coagulant, lorsqu'on fait augmenter la concentration de nitrates, cela a pour effet de diminuer la valeur du coefficient d'efficacité de collision. Il semble que l'augmentation de la concentration de nitrates a pour effet de diminuer la probabilité de rencontre des particules. Ceci n'est pas le cas des concentrations élevées en coagulant.

Tableau 25: Paramètres de régression des essais en présence des nitrates

mM	Coagu.	ppm Al	¹ pH i	² pH f	$K_f 10^{-18}$	α	³ r ²	(μ m)	Nbre
2	PASS	1,8	7,49	7,22	3,55	0,57	0,90	4,70	46000
5	PASS	1,8	7,76	7,28	2,25	0,36	0,97	4,50	49000
10	PASS	1,8	7,78	7,28	1,24	0,20	0,93	4,30	56000
2	PASS	9,1	7,96	7,19	4,51	0,73	0,97	4,40	50000
5	PASS	9,1	7,91	7,21	4,75	0,76	0,94	4,20	52000
10	PASS	9,1	7,98	7,17	4,39	0,71	0,90	4,00	55000
2	PASS	54,7	7,89	5,92	1,18	0,19	0,97	4,00	40000
5	PASS	54,7	7,88	4,87	1,00	0,16	0,96	4,40	44000
10	PASS	54,7	7,92	6,07	1,68	0,27	0,97	4,20	42000
2	alun	1,8	7,96	7,25	3,29	0,53	0,95	4,50	41000
5	alun	1,8	7,91	7,22	2,10	0,34	0,98	4,20	47000
10	alun	1,8	7,98	7,27	1,14	0,18	0,96	4,00	52000
2	alun	9,1	7,96	7,02	3,53	0,57	0,91	4,20	48000
5	alun	9,1	7,91	6,99	3,73	0,60	0,98	4,20	49000
10	alun	9,1	7,98	6,97	4,14	0,67	0,91	4,00	50000
2	alun	54,7	7,96	4,51	1,35	0,22	0,96	4,00	36000
5	alun	54,7	7,91	4,48	1,47	0,24	0,87	4,10	38000
10	alun	54,7	7,98	4,46	1,04	0,17	0,90	4,10	39000

¹ pH initial, ² pH final, ³ coefficient de corrélation

Si on compare le PASS et l'alun, pour une même concentration de coagulant et un même pH final, on remarque que, de façon générale, le PASS présente les valeurs de α les plus élevées, ce qui conduit à la formation des floccs de dimension élevée. Pour les fortes concentrations en coagulant, la comparaison n'est pas possible dans la mesure où le pH

final est différent. On remarque cependant que, dans le cas des concentrations élevées en nitrates, le pH final est entre 4,5-5. Les constantes de vitesse ainsi que les valeurs de α sont très faibles par rapport aux cas précédents.

4.4.4 Effet des chlorures

La figure 42 représente l'effet des chlorures sur l'évolution du diamètre moyen des floccs en fonction du temps. L'essai de floculation est réalisé uniquement avec le PASS. Pour des conditions identiques aux essais avec les nitrates, on remarque que les ions chlorures semblent avoir le même comportement, à savoir qu'ils ne développent aucune affinité à se lier à $\text{Al}(\text{OH})_3$. Les anions Cl^- et OH^- vont entrer en compétition pour occuper les sites de l'aluminium; l'ion chlorure étant une base très faible par rapport à l'ion hydroxyle, il sera déplacé par ce dernier.

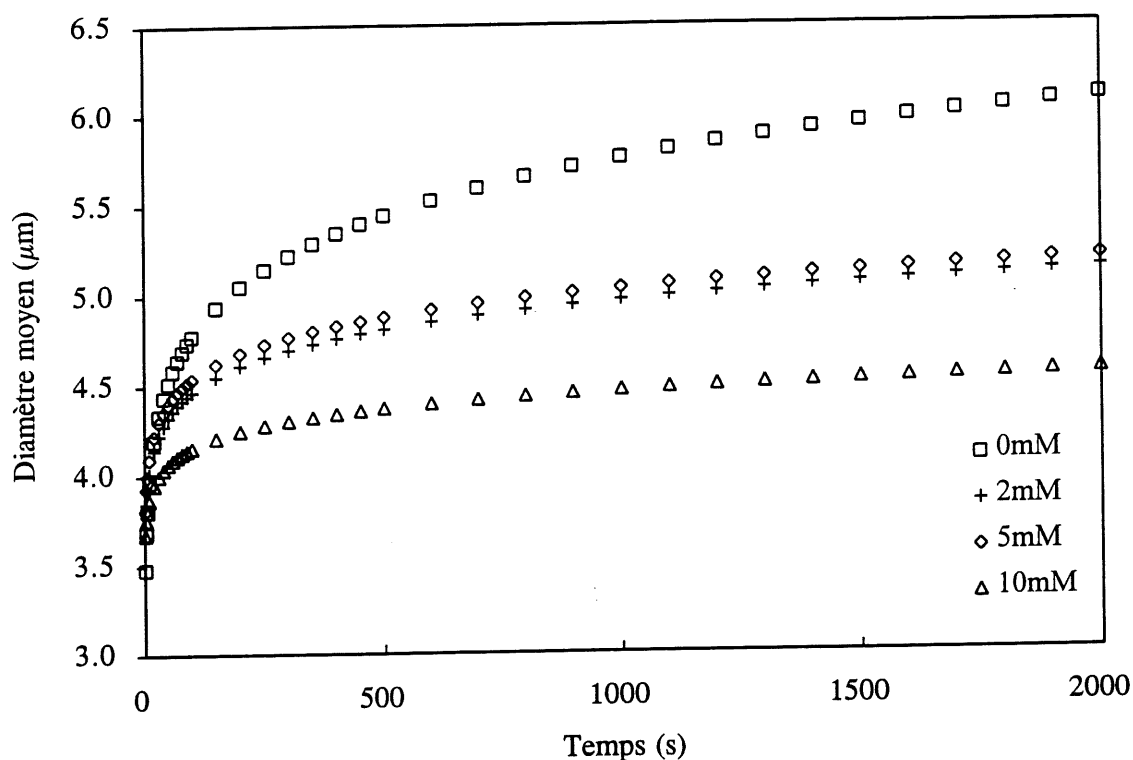


Figure 42: Effet des chlorures: PASS (1,8 ppm Al; pH final \cong 7)

À partir du tableau 26, on remarque que dans les mêmes conditions comparativement aux nitrates, la constante de vitesse diminue légèrement lorsque la concentration de chlorures augmente. La dimension des floccs formés avec les chlorures est nettement supérieure à celle des floccs formés avec les nitrates dans les mêmes conditions. Les valeurs de α confirment cette tendance.

Tableau 26: Paramètres de régression des essais en présence des chlorures

mM	Coag.	ppm Al	¹ pHi	² pHf	$K_f 10^{-18}$	α	³ r ²	(μ m)	Nbre
2	PASS	1,82	8,01	7,21	3,05	0,49	0,95	4,80	43000
5	PASS	1,82	7,90	7,26	1,74	0,28	0,97	4,90	46000
10	PASS	1,82	7,90	7,23	1,18	0,19	0,97	4,40	51000

¹ pH initial, ² pH final, ³ coefficient de corrélation

4.4.5 Effet des phosphates

La figure 43 représente la croissance des floccs lors d'un essai de floculation avec le PASS et l'alun en présence de phosphates à pH final voisin de 7. On remarque que l'augmentation de la concentration de phosphates a tendance à faire diminuer la dimension des floccs formés, et ce, dans le cas de la floculation avec l'alun (figures 43b, 43d). Par contre, l'effet est aléatoire dans le cas du PASS (figures 43a, 43c).

Le tableau 27 représente les paramètres de régression. On remarque que les valeurs des constantes de vitesse sont élevées, et qu'elles le sont plus, en général, avec le PASS. L'augmentation de la concentration de phosphates, que ce soit avec le PASS ou l'alun, a tendance à faire diminuer le coefficient d'efficacité de collisions, ce qui se traduit par une diminution du diamètre moyen des floccs formés.

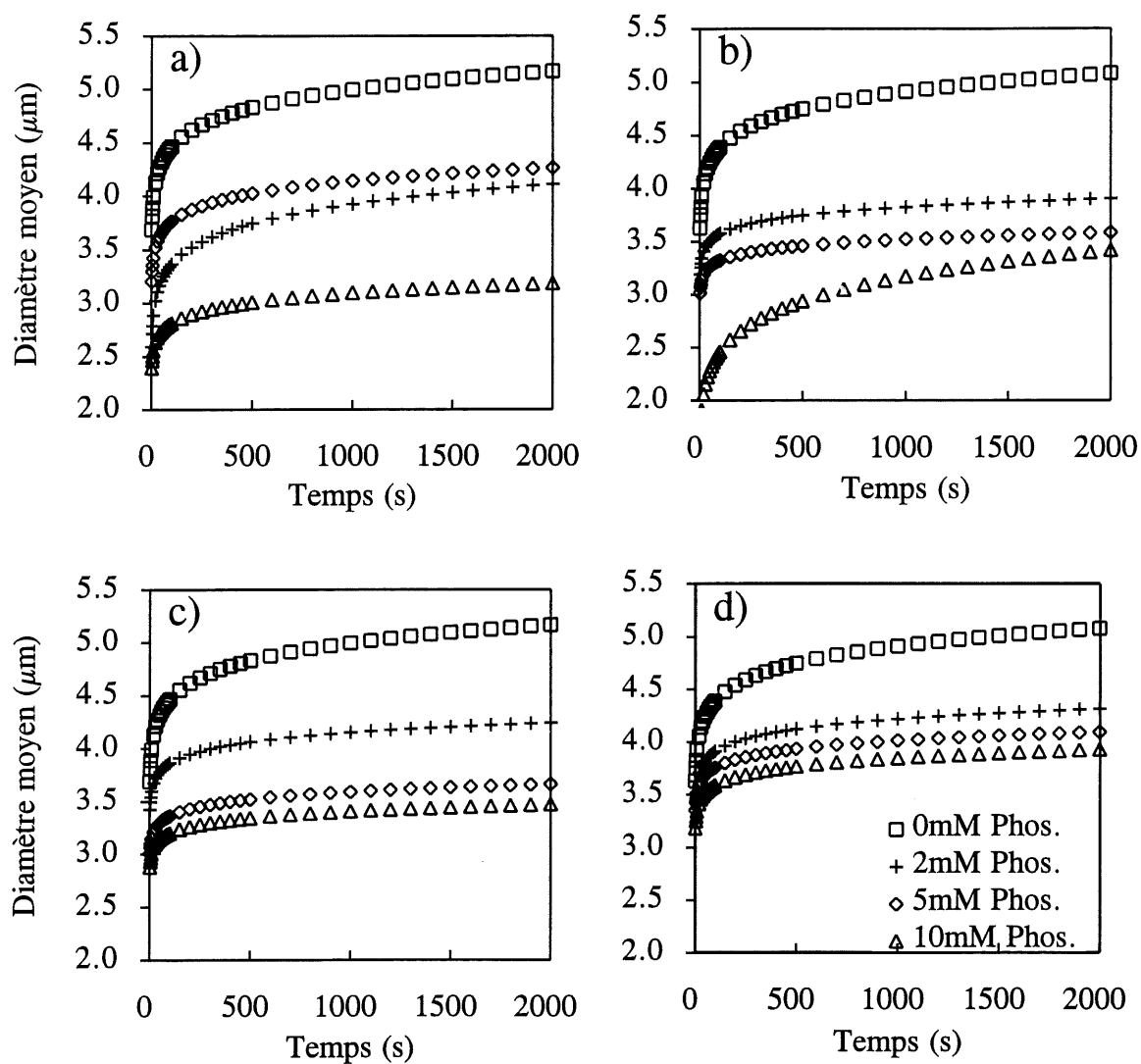


Figure 43: Effet des phosphates

a) PASS; b) alun (1,8 ppm Al, pH final \cong 7)

c) PASS; d) alun (9,1 ppm Al, pH final \cong 7)

Tableau 27: Paramètres de régression des essais en présence de phosphates

mM.	Coag.	ppm Al	¹ pHi.	² pHf.	$K_f 10^{-18}$	α	r^2	(μ m)	Nbre
2	PASS	1,8	8,46	7,10	4,61	0,74	0,89	4,10	17000
5	PASS	1,8	8,64	7,11	3,86	0,62	0,91	4,00	22000
10	PASS	1,8	8,94	7,15	2,86	0,46	0,60	3,80	20000
2	PASS	9,1	8,43	7,08	4,92	0,79	0,94	4,10	30000
5	PASS	9,1	8,65	7,14	5,48	0,88	0,95	3,60	15000
10	PASS	9,1	8,88	7,19	4,80	0,77	0,80	3,40	35000
2	alun	1,8	8,42	6,92	3,92	0,63	0,96	4,00	19000
5	alun	1,8	8,70	7,03	3,68	0,59	0,86	3,80	24000
10	alun	1,8	8,96	7,09	2,93	0,47	0,91	3,60	26000
2	alun	9,1	8,42	7,09	3,68	0,59	0,88	4,10	32000
5	alun	9,1	8,70	7,04	2,87	0,46	0,91	3,40	18000
10	alun	9,1	8,97	7,08	2,31	0,37	0,92	3,20	31000

¹ pH initial, ² pH final, ³ coefficient de corrélation.

4.4.6 Effet de l'acide humique

La figure 44 représente des essais de floculation avec le PASS et l'alun en présence de l'acide humique à pH final de 6 ou 7. On remarque, de façon générale, que lorsqu'on augmente la concentration d'acide humique, le diamètre moyen des floccs formés semble augmenter. Le tableau 28 résume les paramètres de régression des essais de floculation avec l'alun et le PASS comme coagulants et l'acide humique comme contaminant. On remarque que, pour une même concentration de coagulant, lorsqu'on augmente la concentration d'acide humique, la valeur de coefficient d'efficacité de collision α a tendance à augmenter. Ceci revient à dire que lorsque la concentration d'acide humique augmente, on fait croître la probabilité de rencontre des particules, ce qui fait générer des floccs de plus en plus gros. Cette tendance s'observe aussi bien pour l'alun que pour le PASS; cependant, les floccs formés avec le PASS sont toujours relativement plus gros que ceux formés avec l'alun, donc plus résistants au cisaillement.

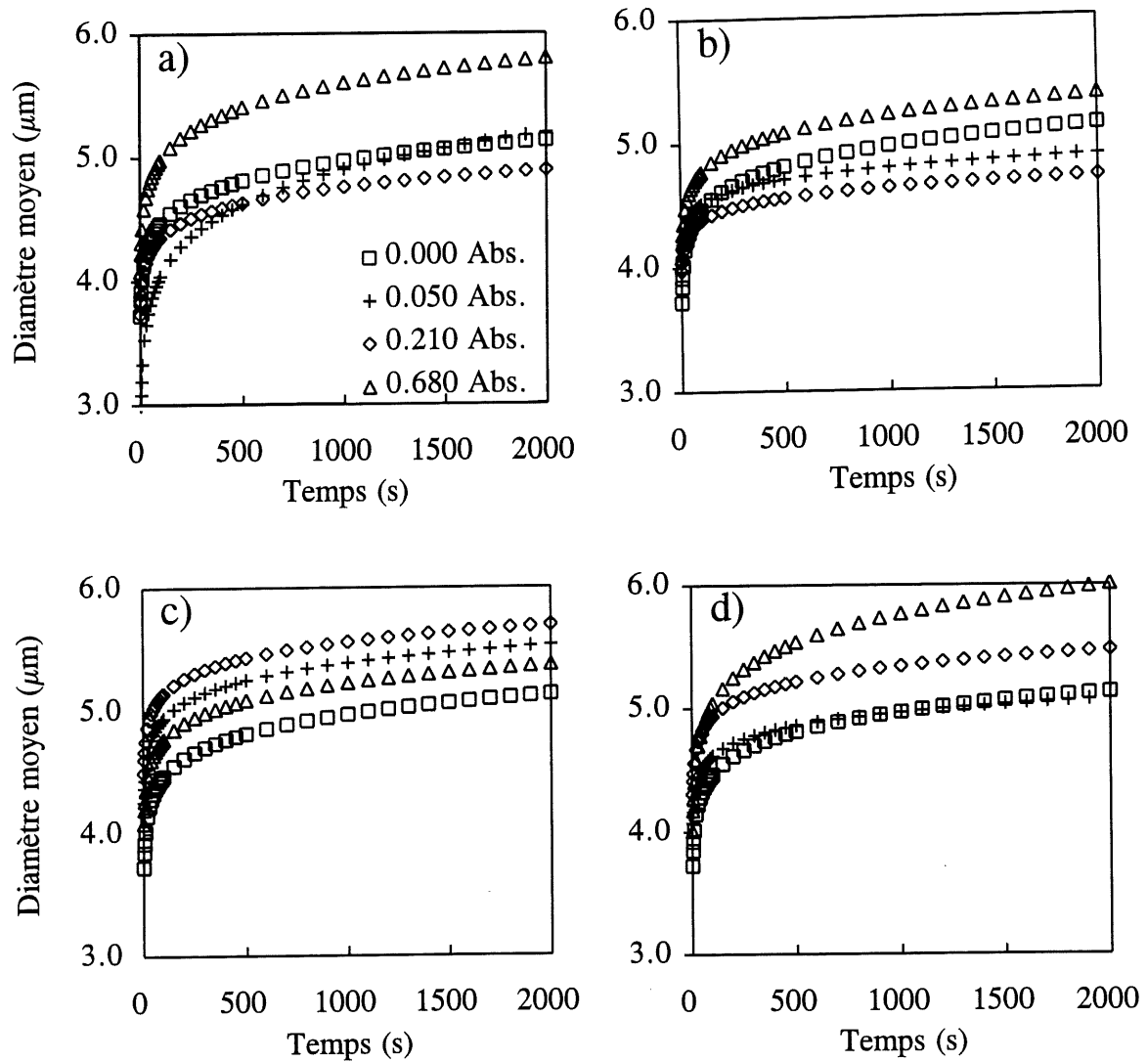


Figure 44: Effet de l'acide humique
a) PASS; b) alun (1,8 ppm Al, pH final 7);
c) PASS; d) alun (9,1 ppm Al, pH final 6)

Tableau 28: Paramètres de régression des essais en présence de l'acide humique

Absor.	Coag.	ppm Al	¹ pH _i .	² pH _f .	K _f 10 ⁻¹⁸	α	³ r ²	(μ m)	Nbre
0,068	PASS	1,8	8,18	7,14	1.37	0.22	0,82	4,50	40000
0,233	PASS	1,8	8,46	7,06	5,42	0,87	0,93	4,70	36000
0,623	PASS	1,8	8,18	7,23	5.17	0.83	0,85	5,50	30000
0,068	PASS	9,1	8,32	7,28	4,30	0,69	0,94	5,00	45000
0,233	PASS	9,1	8,08	7,14	5,05	0,81	0,92	5,30	41000
0,623	PASS	9,1	8,08	7,17	4,92	0,79	0,96	5,50	38000
0,068	alun	1,8	8,18	7,26	1,06	0,17	0,77	4,40	43000
0,233	alun	1,8	8,02	7,00	4,24	0,68	0,93	4,60	38000
0,658	alun	1,8	8,01	7,03	4,86	0,78	0,95	5,20	32000
0,068	alun	9,1	8,31	6,49	2,43	0,39	0,91	4,70	46000
0,233	alun	9,1	8,02	6,39	2,99	0,48	0,93	4,90	43000
0,658	alun	9,1	8,01	6,50	3,61	0,58	0,97	5,10	37000

¹ pH initial, ² pH final, ³ coefficient de corrélation

4.4.7 Effet d'un tensioactif

Nous avons aussi adapté des essais de floculation au compteur Coulter pour suivre l'effet d'un tensioactif sur la cinétique de formation des floes. Dans ce cas, nous avons retenu le dodécylbenzène sulfonate de sodium que nous avons traité avec l'alun et le PASS mais à des pH finaux variables (4,5, 5,5 et 7,5). La concentration du DBS et celle des coagulants étaient maintenues constantes. Les résultats de ces essais sont représentés à la figure 45 et les paramètres de régression, compilés au tableau 29.

Tableau 29: Paramètres de régression des essais en présence du DBS

Coagulant pH final→	Diamètre (μ m)			Nombre de particules		
	4,5	5,5	7,5	4,5	5,5	7,5
Alun	6,2	5,3	4,5	56000	61000	63000
PASS	6,5	6,0	4,5	52000	58000	61000

On remarque d'après la figure 45 que les floccs formés avec le DBS et le PASS sont de dimension supérieure, donc plus résistants au cisaillement que ceux formés avec l'alun. On observe aussi que lorsqu'on augmente le pH, la taille moyenne des floccs diminue.

4.4.8 Influence de la lignosulfonate et de ses fractions sur la croissance des floccs

Pour compléter l'étude concernant l'adsorption de la LSN et de ses fractions sur les surfaces d'hydroxyde, nous avons adapté des essais de floculation au Coulter, et ce, pour mieux suivre la dimension des floccs formés lorsque la LSN ou ses fractions de faible masse molaire sont en présence d'espèces hydrolysées d'alun, de PASS ou de PAC à pH final 7.

La figure 46 représente l'évolution du diamètre moyen en fonction du temps des floccs formés avec la LSN et les espèces hydrolysées de PASS et d'alun. La concentration de coagulant est fixée à environ 5 ppm Al alors que celle de la LSN varie. On observe que les floccs formés avec le PASS sont de dimensions supérieures. Dans les deux cas, lorsqu'on augmente la concentration de LSN, la grosseur des floccs augmente jusqu'à une taille qui semble être une dimension maximale. Il apparaît qu'on ait atteint le plateau de saturation de l'isotherme d'adsorption de la LSN sur la surface des floccs d'hydroxyde. Pour mieux comparer l'efficacité des deux coagulants, nous avons relevé au tableau 30 quelques valeurs tirées du graphe. Il faut remarquer que le pH final est voisin de 7.

On remarque que les coefficients d'efficacité de collision du PASS semblent légèrement supérieurs à ceux de l'alun, ce qui signifie que la probabilité de rencontre des particules dans le cas du PASS est légèrement supérieure à celle de l'alun.

Pour confirmer le peu d'affinité des polymères de LSN de faible masse molaire vis-à-vis la surface d'hydroxyde, nous avons suivi, à l'aide du compteur Coulter, le diamètre moyen des floccs formés avec la fraction < 10 kD et les espèces hydrolysées du PASS et de l'alun

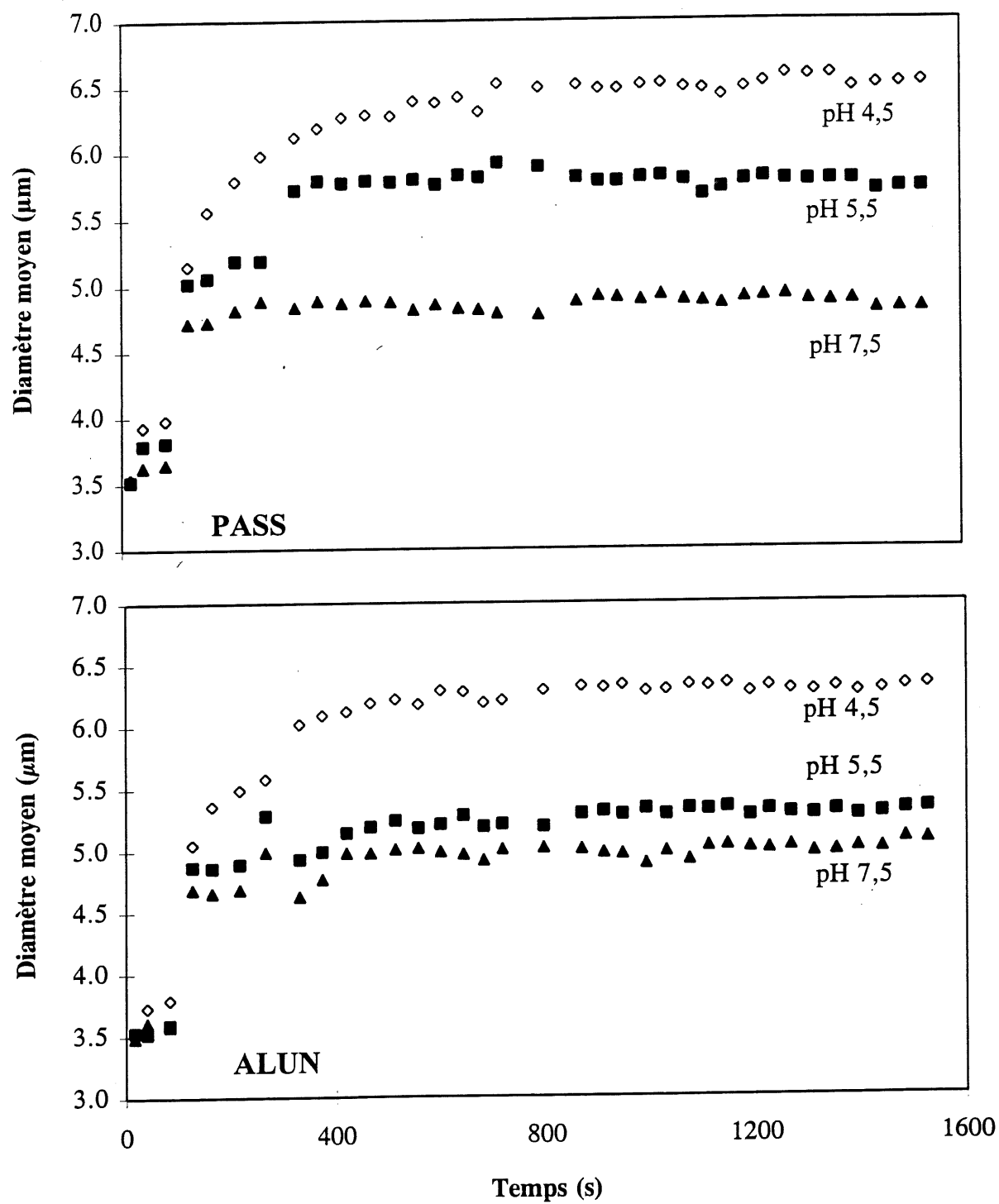


Figure 45: Effet du DBS dans un essai de floculation adapté au Coulter à différents pH finaux

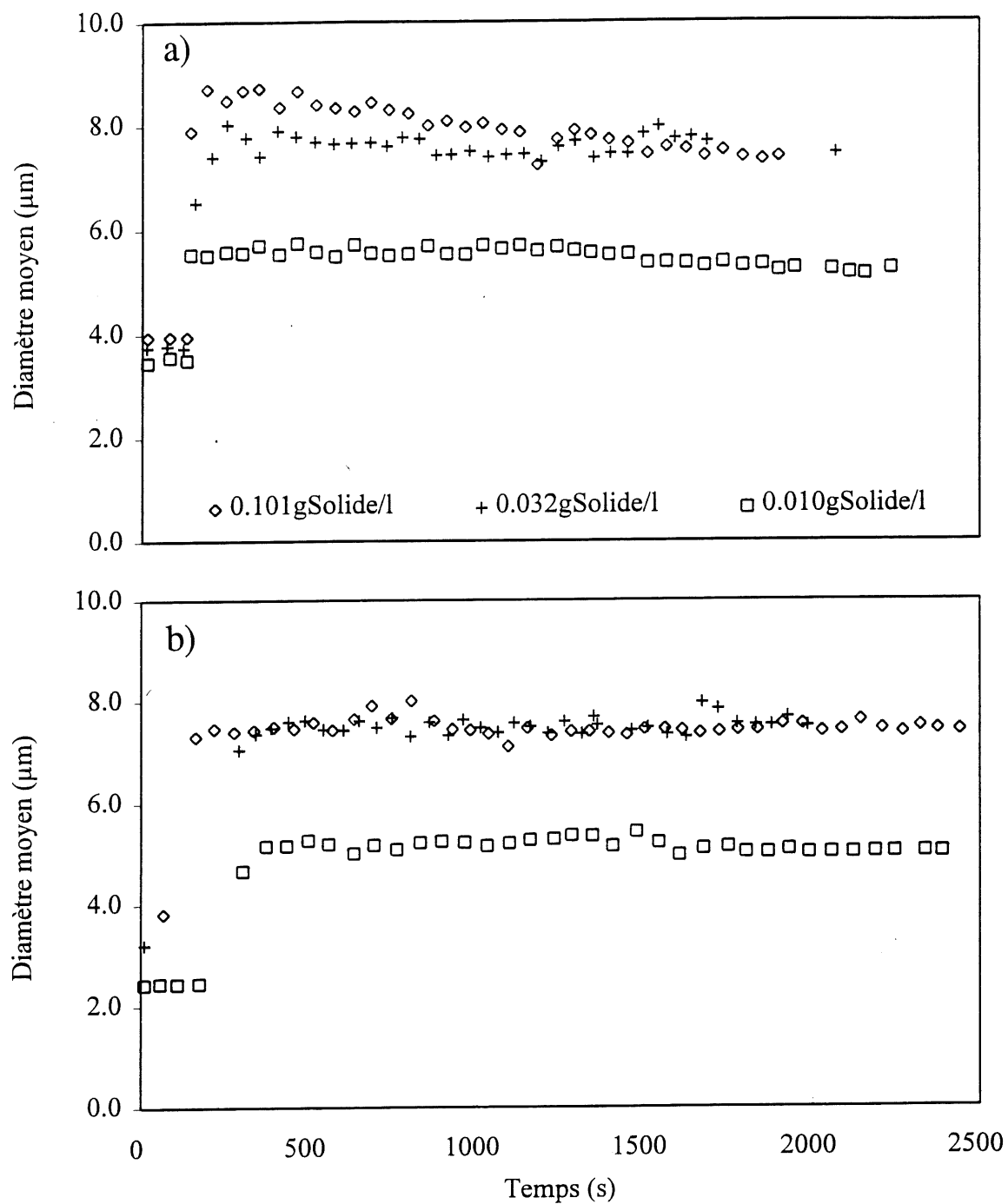


Figure 46: Effet de la concentration de LSN sur le diamètre moyen des floes formés à pH 7: a) PASS; b) alun

Tableau 30: Comparaison des diamètres moyens des floccs formés par l'alun et le PASS avec la LSN

LSN g /sol/l	Diamètre (μm)		α		r^2	
	Alun	PASS	Alun	PASS	Alun	PASS
0,000	2,4					
0,010	5,0	5,5	0,05	0,06	0,95	0,95
0,032	7,5	8,0	0,04	0,09	0,90	0,89
0,101	7,5	8,5	-	0,09	-	0,90

(figure 47). À noter que la concentration de coagulant est fixée à environ 5 ppm Al, celle de la fraction < 10 kD varie.

Les floccs formés avec le PASS sont de dimension élevée par rapport à ceux formés avec l'alun. Il semble ainsi que, lorsqu'on fait augmenter la concentration de LSN de faible masse molaire (10 kD), la dimension moyenne des floccs ne change pas. Cela signifie que l'intensité de l'interaction entre la fraction étudiée et la surface d'hydroxyde est faible, et cette remarque est valable pour l'alun et le PASS. Une autre expérience a été menée avec la fraction de LSN < 1 kD, mais à une concentration de contaminant fixe et à une concentration de coagulant fixe également. Dans cet essai, nous avons fait varier la nature du coagulant; de cette manière nous avons comparé l'alun, le PASS et le PAC. La figure 48 représente la variation du diamètre moyen en fonction du temps des floccs formés avec la fraction de LSN de faible masse molaire (< 1 kD), et les divers coagulants étudiés. On remarque que le PASS présente les floccs de plus grande taille, le PAC les plus faibles, la taille des floccs avec l'alun est intermédiaire. De façon générale, la taille des floccs formés en présence de LSN de faible masse molaire est très faible par rapport à celle des floccs formés en présence des LSN de masse molaire élevée.

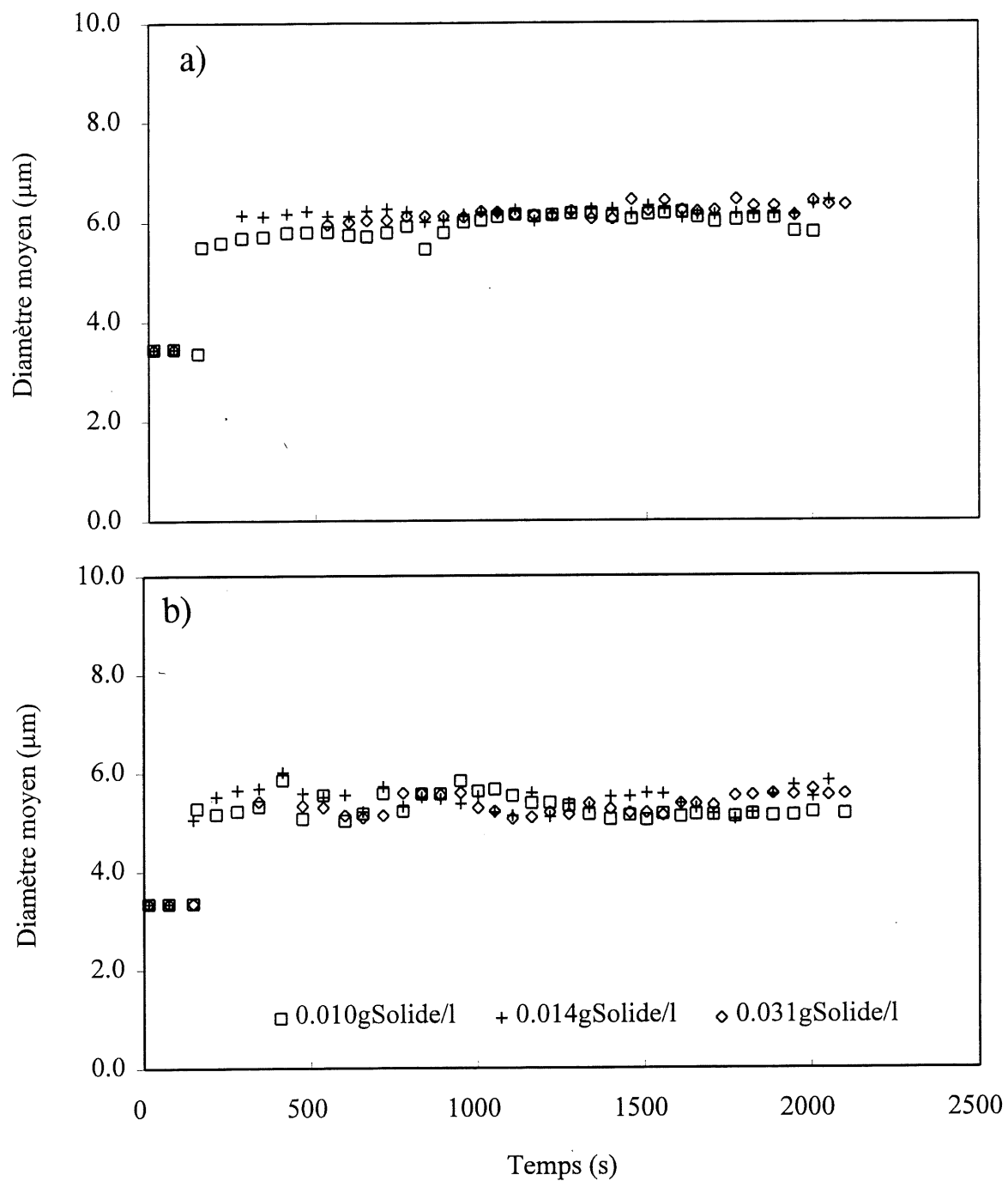


Figure 47: Effet de la concentration de la fraction <10 kD sur le diamètre moyen des floes formés à pH 7: a) PASS; b) alun

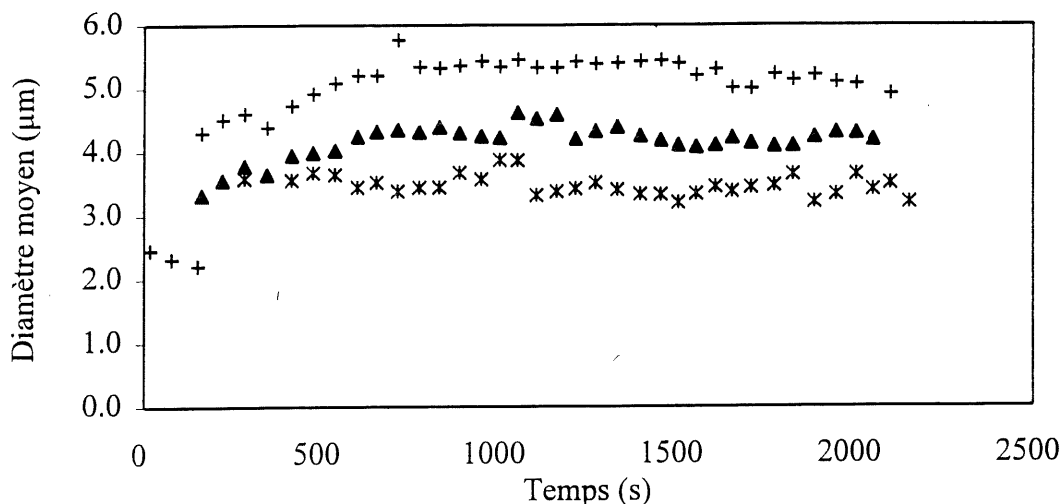


Figure 48: Comparaison des diamètres moyens formés avec la fraction <1 kD (0,03g solide/L), pH 7: PASS (+); alun (▲); PAC (*) ([Al]=5 ppm)

Pour étudier l'effet de la masse molaire de la LSN, nous avons fixé la concentration de contaminant à 0,03 g solide/l et celle du coagulant à environ 5 ppm Al. Nous avons retenu la LSN, les fractions <300 kD, <10 kD et <1 kD avec les coagulants suivants: alun, PASS et PAC. Le pH final est de 7.

À la figure 49, on observe une tendance qui confirme les observations et remarques formulées sur l'adsorption de la LSN et de ses fractions sur la surface d'hydroxyde. On voit, à partir des graphiques que, lorsque la masse molaire augmente, le diamètre moyen des flocs augmente. Cela veut dire que lorsque la masse molaire augmente, l'affinité de la lignosulfonate avec la surface d'hydroxyde augmente. Cette tendance est observée pour les trois coagulants étudiés. Cependant, la dimension moyenne des flocs pour chaque contaminant varie selon la nature du coagulant. Ainsi, si le PASS présente les flocs les plus gros et les plus résistants au cisaillement, le PAC a les flocs les plus petits, et l'alun, les tailles intermédiaires.

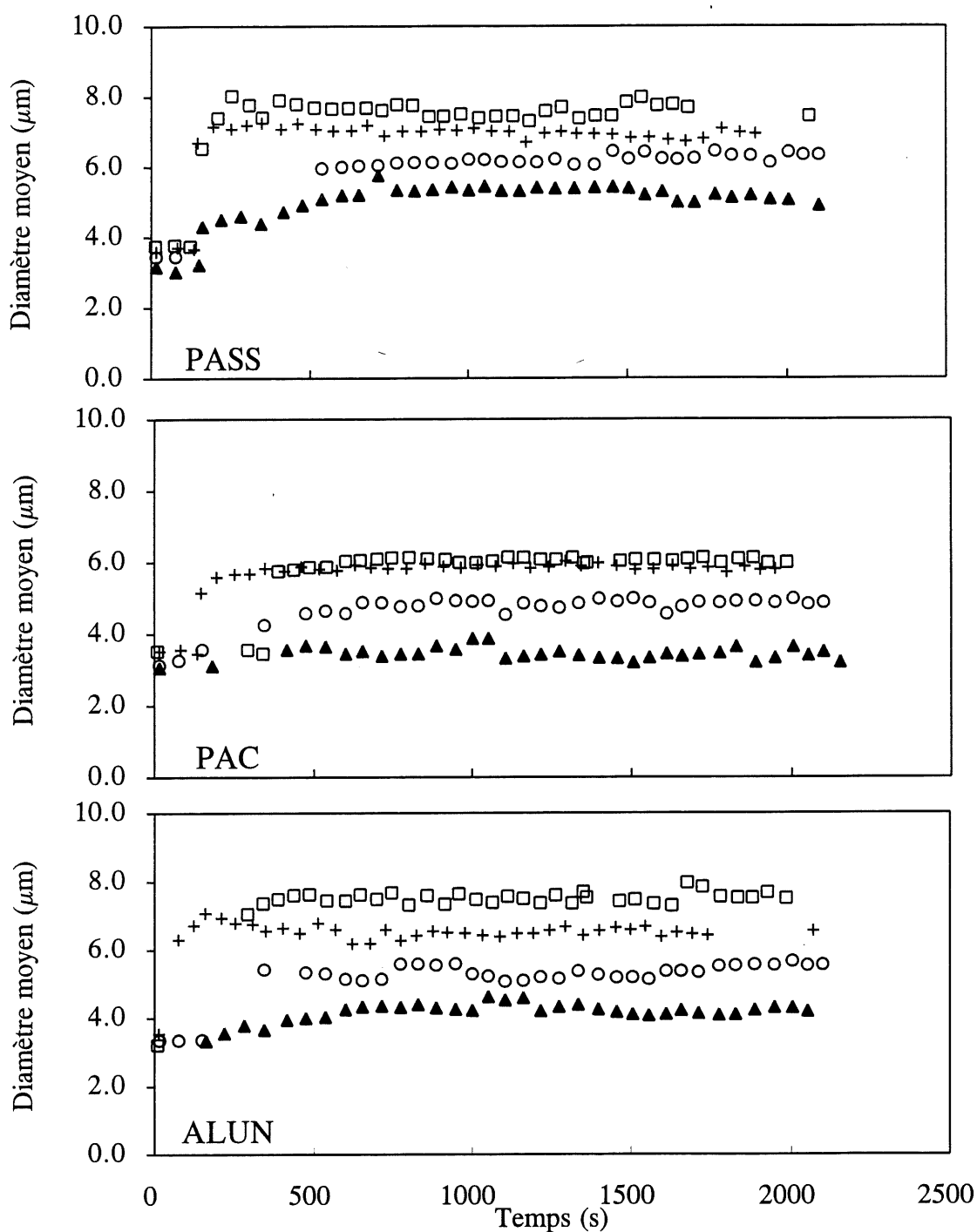


Figure 49: Effet de la masse molaire sur le diamètre moyen des floes formés à pH 7: LSN (□); <300 kD (+); <10 kD (○); <1 kD (▲); [Al] = 5 ppm; [contaminant] = 0,03 g solide/l

4.5 Influence de la silice contenue dans le coagulant

Des essais de floculation avec les coagulants PAC, PACSi 0,02, PACSi 0,04 et PACSi 0,08 ont été réalisés au moyen du compteur Coulter. Le but était de voir s'il nous était possible de corréler le diamètre des floes formés avec les caractéristiques intrinsèques du coagulant. Les essais ont été réalisés dans un bécher de 200 ml avec un système choisi au préalable, soit une solution de KCl 10^{-3} M et une alcalinité de 25 ppm en NaHCO_3 . Les résultats obtenus sont représentés à la figure 50. Dans tous les cas, on observe bien une augmentation puis une stabilisation du diamètre moyen des floes formés en fonction du temps. Pour mieux quantifier l'effet de la concentration de coagulant ainsi que de sa nature, il semble judicieux de représenter ces résultats sous forme de tableau (tableau 31).

On remarque, pour une concentration de coagulant, que lorsque le rapport Si/Al augmente, ceci a tendance à baisser le diamètre moyen des floes formés. Pour tous les coagulants, l'augmentation de la dose de coagulant a tendance à faire augmenter légèrement le diamètre moyen des floes. Le pH final n'étant pas fixé précisément, on ne peut affirmer s'il s'agit d'un effet de concentration ou d'un effet de pH. Le rôle de la silice lors de l'hydrolyse paraît évident dans la mesure où elle inhiberait la formation de Al_{13} et favoriserait la diminution de sa charge (69). On pourrait aussi croire que les oligomères précurseurs du tridécamère auraient une affinité pour la silice. Cet effet tend justement à plafonner jusqu'à un rapport Si/Al de 0,04 ce qui laisse croire que les espèces actives ont atteint leur limite de solubilité.

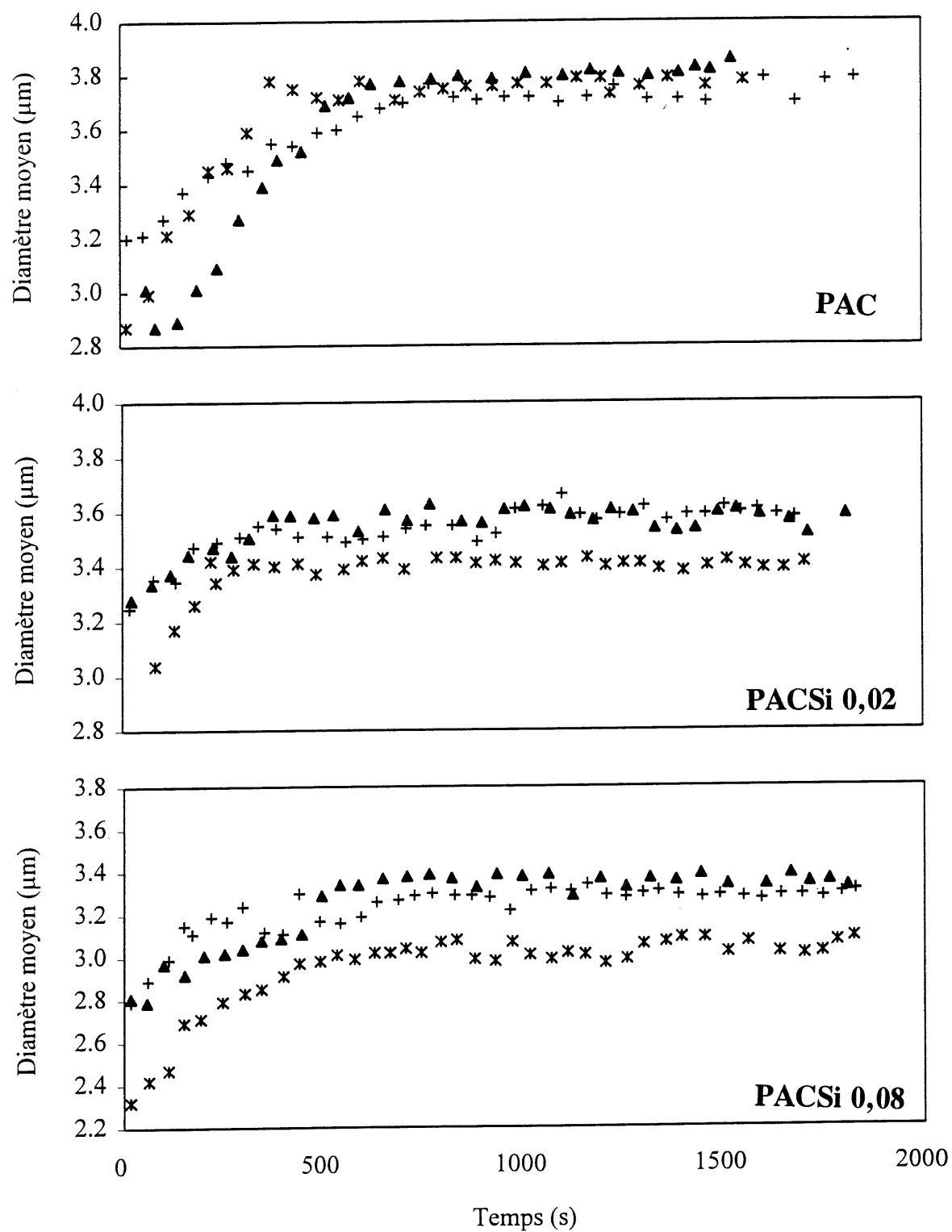


Figure 50: Effet du rapport Si/Al sur le diamètre moyen des flocs avec divers PAC; pH final 5: 3,7 ppm Al (*); 7,3 ppm Al (+); 11 ppm Al (▲)

Tableau 31: Diamètre moyen des floes formés avec divers coagulants, à pH final ≈ 5 , une alcalinité de 25 ppm et à $t = 1000$ secondes

Coagulant↓	Diamètre moyen (μm)		
Conc.(ppm Al)→	5,6	11,2	16,8
PACSi 0,00	3,70	3,75	3,80
PACSi 0,02	3,40	3,55	3,60
PACSi 0,04	3,00	3,40	3,60
PACSi 0,08	2,90	3,20	3,20

CHAPITRE 5

DISCUSSION

5.1 Interaction contaminant-coagulant

Dans cette section, nous allons tenter de comparer le comportement de la lignosulfonate et de ses fractions dans l'adsorption sur des floccs d'hydroxyde d'aluminium formés *in situ* et sur floccs préformés.

5.1.1 Adsorption sur floccs préformés

Selon le tableau 24, l'adsorption de la LSN est plus importante à pH 5 qu'à pH 7, et ce, quelque soit le type de coagulant étudié ou la masse molaire de LSN. Cette observation s'apparente à celles qui découlent des études réalisées sur l'adsorption du phosphate (4) et du DBS (144) sur les mêmes substrats. La masse molaire du polymère a également un effet sur la quantité adsorbée, mais cet effet n'est pas majeur et, pour l'alun et le PASS, il varie même en sens inverse.

L'adsorption de la LSN à l'interface de l'hydroxyde d'aluminium amorphe, considéré comme une surface hydrophile, est fortement influencée par les interactions coulombiennes entre les groupements ioniques constituant la lignosulfonate et la charge de la surface (136). Black et Christman (137) suggèrent que l'ionisation des groupements acides est la principale raison de l'existence des charges négatives dans les suspensions d'eaux de surface, et un accroissement du pH mène à une augmentation du degré d'ionisation des groupements acides (138) résultant ainsi à une élévation progressive de la dose requise de

coagulant. Selon la courbe de distribution des espèces Al en fonction du pH (présentée à la figure 6), à pH 5, les quatre espèces présentes sont $\text{Al}(\text{OH})_3$, Al^{3+} , $\text{Al}(\text{OH})^{2+}$ et $\text{Al}(\text{OH})_2^+$, tandis qu'à pH 7, elles sont $\text{Al}(\text{OH})_2^+$, $\text{Al}(\text{OH})_3$ et $\text{Al}(\text{OH})_4^-$. On remarque ainsi que les espèces d'Al à pH 7 portent moins de charges positives, et qu'en plus la LSN est chargée plus négativement. Donc à ce pH, la répulsion entre le polymère et la surface entraîne une plus faible adsorption comparativement au pH 5.

5.1.2 Adsorption sur floes formés *in situ*

De l'interaction de la LSN avec la surface d'hydroxyde d'aluminium, on remarque que les quantités adsorbées sur floes préformés d'hydroxyde d'aluminium sont à peu près vingt fois inférieures aux quantités adsorbées sur floes formés *in situ*. Il semble qu'on se trouve en présence d'une compétition entre la LSN et l'ion OH^- pour l'octroi des sites sur l'aluminium au cours de son hydrolyse. Dans le cas des floes préformés, l'efficacité d'enlèvement est due à la quantité d'hydroxyde directement exposée à la complexation avec la LSN.

Le DBS s'adsorbe sur les floes *in situ* de façon caractéristique. L'isotherme comporte trois régions distinctes en forme de S. Aucune différence notable n'est observée entre le PASS et l'alun pour l'adsorption du DBS (144).

5.1.2.1 Effet de la masse molaire

En fonction de la masse molaire du LSN, on obtient deux formes d'isotherme, tel qu'observé aux figures 28 et 29. La première forme, pour les fractions inférieures, est représentée par des isothermes à une région, ce qui correspond à une adsorption initiale et

est caractéristique du cas où les forces d'adsorption dans la monocouche sont relativement faibles. La seconde forme, caractéristique des fractions supérieures, comporte deux régions: une première, où on remarque une brusque augmentation dans la pente de l'isotherme montrant ainsi une meilleure adsorption, et une seconde, caractérisée par un plafonnement de l'adsorption. L'isotherme correspondant à la fraction inférieure à 1 kD est presque linéaire, ce qui dénote une faible affinité de cette fraction pour la surface. Celle de la fraction inférieure à 10 kD a la même allure que la précédente avec une légère différence en adsorption. L'isotherme correspondant à la LSN inférieure à 300 kD et celle de la LSN non fractionnée, par contre, montrent une bonne affinité entre ces produits et la surface de $\text{Al}(\text{OH})_3$. Par ailleurs, dans une étude d'adsorption d'un monomère organique, l'acide naphthalène sulfonique, sur des floccs d'hydroxyde d'aluminium, on n'a détecté aucune adsorption (144), l'énergie d'interaction entre le motif et la surface étant très faible. Il semble ainsi que l'adsorption de la lignosulfonate soit essentiellement due à sa nature polymérique, ce qui est compatible avec l'adsorption des grandes chaînes par rapport aux petites. Ceci est aussi appuyé par l'étude d'adsorption de composés hydroxylés sur $\text{Al}(\text{OH})_3$ menée par Coyne *et al.* (148). Ils remarquèrent que, pour les composés constitués uniquement de groupements fonctionnels hydroxyles, aucune adsorption n'était détectée pour les composés de moins de 5 carbones. Ces résultats concordent parfaitement avec ceux obtenus, à savoir que plus la masse molaire de la LSN est élevée plus elle est adsorbée.

Une autre remarque essentielle observée est que plus la LSN est sulfonée moins elle est adsorbée. La sulfonation rend la LSN plus soluble dans l'eau. L'adsorption est le résultat d'une compétition entre une surface et le solvant pour un soluté donné. Si l'affinité du soluté augmente pour le solvant, l'adsorption va diminuer. La LSN est moins sulfonée que les fractions de faible masse molaire; elle va donc mieux s'adsorber, ce qui est confirmé par les résultats de Tadros (122).

La concentration de lignosulfonate peut influencer la floculation de plusieurs façons. Tel que mentionné par van Lierde (149), lorsqu'un polymère est additionné à une suspension particulaire, deux processus sont en compétition. En premier, les chaînes de polymère sont adsorbées sur la surface de particule, et leurs parties libres sont ainsi projetées dans la solution. Dans le second processus, ces parties libres, mais fixées, peuvent s'adsorber sur une seconde particule. Le pontage, c'est-à-dire la floculation, se produit alors. L'addition de lignosulfonate à la suspension fait augmenter (en valeur absolue) le potentiel zêta et, de là, les forces répulsives interparticulaires. À moins de présence de cations pour contrer cet effet, c'est-à-dire si on n'augmente pas la force ionique du milieu, le pontage demeure sans effet. En augmentant la concentration d'aluminium, on fait augmenter la fraction de surface des particules à couvrir par les molécules de lignosulfonate; de là, le nombre potentiel de ponts augmente.

Cependant, La Mer et Healy (150) ont montré que le pontage maximum se produit lorsque la moitié des sites actifs de surface est occupée par les polyélectrolytes. Gordon et Mason (151) ont observé qu'aux faibles concentrations de lignosulfonate, la molécule est linéaire à cause de la répulsion entre les groupements ioniques dissociés. Par contre, aux concentrations élevées, la dissociation est supprimée et les molécules acquièrent une forme enroulée. Dans cette configuration, il semble ainsi impossible aux molécules de floculer par pontage.

5.1.2.2 Effet du pH

L'adsorption du polymère est plus importante à pH 5 qu'à pH 7. En effet, le polymère est chargé négativement en milieu alcalin, et la surface d'hydroxyde est aussi négative. Il y a donc répulsion entre le polymère et la surface, ce qui entraîne une faible adsorption. Selon Neilson (152), il est facile de prévoir la zone de pH où le polyélectrolyte s'adsorbera

préférentiellement sur le substrat solide malgré la compétition de la solution où baignent les particules solides. Pour un polymère anionique, cette région correspond à la zone de pH comprise entre le point isoélectrique du solide et le pH correspondant à l'ionisation maximale du polyélectrolyte (voir figure 51). Dans le cas de la lignosulfonate, les groupements sulfonates sont complètement ionisés, même pour un pH relativement acide, et l'ionisation des autres groupements plus faiblement acides ($-\text{COOH}$, $-\text{OH}$) augmente aussi avec le pH, ce qui fait que son adsorption sur les floes d'hydroxyde d'aluminium est très bonne dans la région 5-7 comprise entre le point isoélectrique de $\text{Al}(\text{OH})_3$ et un pH où la LSN est très ionisée.

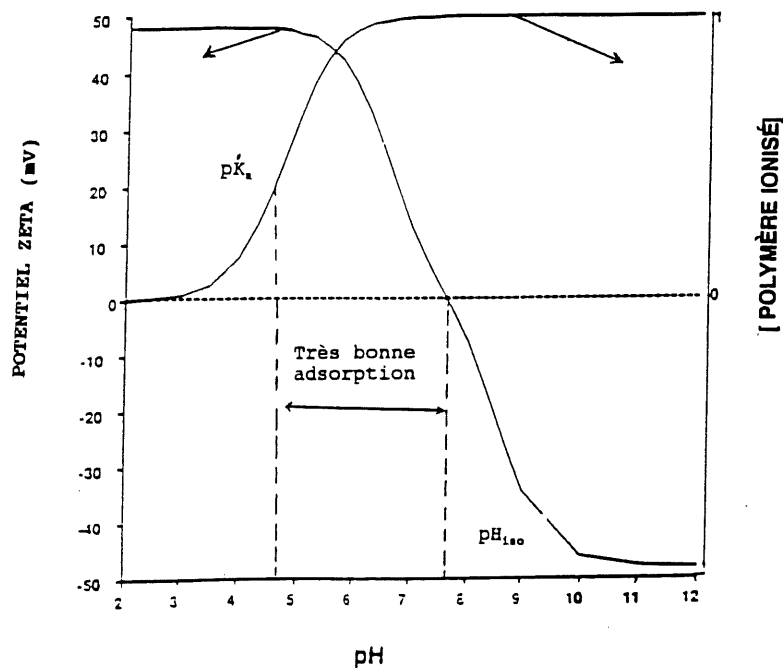


Figure 51: Facteurs régissant l'adsorption d'un polymère anionique sur un solide (152)

5.1.3 Enlèvement de la lignosulfonate

Les expériences réalisées pour mesurer l'enlèvement de la LSN par les divers coagulants sont analogues aux expériences de floculation *in situ*, mais plutôt que de faire varier la concentration de LSN, on fait varier celle du coagulant. Comme dans le cas de la floculation *in situ*, la quantité de LSN adsorbée lors de ces essais est très grande par rapport à la quantité de coagulant ajoutée.

Dans cette étude de l'enlèvement de la LSN, on est en présence de deux influences, soit celle de la concentration en aluminium et celle du pH. Dans le cas des faibles concentrations en aluminium, les coagulants étudiés réagissent avec la LSN. Les proportions de lignosulfonate résiduelle sont comparables pour l'ensemble des coagulants, et ce, pour les trois pH 5, 6 et 7. La quantité d'aluminium résiduel est non détectable. Dans le cas de concentrations élevées en aluminium, aucune floculation n'est signalée pour les PAC, PACSi et PACSO₄ aux pH finaux 5 et 6. L'alun et le PASS présentent des concentrations de LSN et d'aluminium résiduelles meilleures que dans les cas des faibles concentrations en coagulant.

Pour le PAC et les PACSi, il ressort des résultats de titrage alcalimétrique menés à débit lent (0,01ml/min) et rapide (0,05ml/min) que la silice affecte la spéciation de Al(III) (69), et ce, en empêchant la formation de l'espèce Al₁₃. Exley et Birchall (153) ont démontré qu'à faible concentration en H₄SiO₄ (10⁻⁴M) et à des $r_{Si/Al} \gg 1$, l'acide silicique inhibe la croissance et l'agrégation des Al(OH)₃ tout en favorisant la formation d'aluminosilicates de petite taille. Cet effet semble marqué pour les valeurs de pH entre 6 et 8. Selon le tableau 32, les espèces présentes dans les PAC ont une taille moyenne de 19Å. L'ajout de silice a tendance à augmenter la taille des colloïdes; plus le rapport molaire Si/Al augmente, plus le rayon des espèces qui contiennent Si augmente (69).

Tableau 32: Caractéristiques physiques des particules présentes dans les PACSi (69)

	$(MM)_n$ kD	$(MM)_m$ kD	MM_m/MM_n	a_n Å
PAC	14	250	18	19
PACSi 0,04	21	316	15	22
PACSi 0,08	30	325	11	25
PACSi 0,10	39	334	9	27

Il faut noter que les dimensions reportées au tableau 32 font référence aux coagulants concentrés. Lorsque ces coagulants sont hydrolysés, la taille des floccs diminue alors que le rapport Si/Al augmente, tel que reporté au tableau 31. Cette variation inverse de la taille des polymères préformés et des floccs après hydrolyse laisse croire que la résistance des floccs au cisaillement diminue avec l'augmentation du contenu en silice. Cet effet peut être causé par une diminution de la densité de charge sur l'aluminium, dû à sa neutralisation partielle par le silicate.

Dans le cas des $PACSO_4$ l'ion sulfate a tendance à affecter lui-aussi la spéciation de $Al(III)$ en inhibant la formation de Al_{13} et en augmentant la dimension des particules par rapport au PAC (69). L'ion sulfate semble toutefois plus efficace que la silice dans la mesure où il favorise la floculation par pontage.

5.1.4 Mécanismes réactionnels

Peu de renseignements sont disponibles au sujet du comportement de la LSN en solution et de son adsorption sur différents substrats. Ces données sont cependant pertinentes et d'importance pratique. Il semble important par conséquent de tenter de proposer un mécanisme pour comparer le comportement de la LSN et de ses fractions (<300 kD,

<10 kD et <1 kD) dans l'adsorption sur des floccs d'hydroxyde d'aluminium formés *in situ* et sur floccs préformés.

Dans le cas des floccs préformés, selon la courbe de distribution, les espèces prépondérantes sont $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Al}(\text{OH})_2^+$ et $\text{Al}(\text{OH})^{2+}$. Ainsi, l'adsorption de la LSN sur les espèces d'aluminium hydrolysées pourrait alors se produire par neutralisation de charge et par des réactions d'élimination d'eau pour donner un produit caractérisé par le type de liaison Al-O-LSN. Dans une étude préalable (121), il a été montré que l'adsorption de la LSN est essentiellement une formation de complexes entre les groupements hydroxyles de la LSN et les atomes d'aluminium. Une fois la surface du flocc recouverte par la LSN, il n'y a plus de possibilité d'interaction entre les hydroxydes internes du flocc et la LSN en solution.

Dans le cas des floccs formés *in situ*, on distingue une première étape de réaction qui se rapporte à l'hydrolyse des coagulants. Ainsi, dans l'eau, les coagulants vont d'abord produire des espèces cationiques très chargées; la seconde étape est liée à la réaction de la LSN vis à vis des espèces cationiques formées. Une compétition entre l'ion OH^- et la molécule de LSN pour l'octroi des sites positifs de l'aluminium va se produire. Dans ce cas, la plupart des atomes d'aluminium sont disponibles pour réagir soit avec OH^- , soit avec la LSN.

Avec ce que nous venons d'établir, nous pouvons porter un élément de réponse au comportement des polymères de haute masse molaire *versus* ceux de faible masse molaire vis-à-vis la surface d'hydroxyde d'aluminium dans le cas des floccs *in situ* et des floccs préformés. Sur les floccs préformés, la surface accessible et le nombre de sites d'adsorption sont les mêmes, quelque soit la masse molaire des polymères. Ainsi, il n'y a pas de différences importantes au niveau de la quantité de LSN adsorbée pour les différents polymères. Pour les floccs formés *in situ*, la capacité d'adsorption est de beaucoup supérieure à celle des floccs préformés. De plus, l'adsorption des polymères de haute masse

molaire est supérieure à celle des polymères de faible masse molaire. Dans le cas des floccs formés *in situ*, il n'y a pas de limitations dues à la surface spécifique puisque la réaction d'hydrolyse a lieu en présence de la LSN. Les polymères de haute masse molaire sont enlevés plus efficacement que ceux de faible masse molaire, ceci pouvant s'expliquer par le fait qu'ils sont moins chargés; moins d'aluminium est nécessaire pour neutraliser leur charge, comparativement aux polymères de faible masse molaire. De même, les quantités de LSN adsorbées à pH 5 sont supérieures à celles à pH 7 à cause de la charge plus positive portée par l'aluminium à pH 5.

5.2 Cinétique de floculation

Le Coulter permet de déterminer le nombre et la dimension des particules suspendues dans un liquide conducteur; l'acquisition de ces paramètres en fonction du temps permet d'étudier la cinétique de formation des floccs dès les premiers instants. Il faut remarquer que la solution à analyser est aspirée à travers l'orifice de la sonde. Pour les floccs de grande dimension, les résultats sont donc liés à la résistance au cisaillement des floccs formés à partir de divers coagulants.

Le résultat que l'on obtient est remarquable dans la mesure où le diamètre moyen et le nombre de particules évoluent suivant les prédictions des lois cinétiques de Smoluchowski. Le diamètre moyen augmente suivant une loi logarithmique jusqu'à un plateau alors que le nombre de particules décroît exponentiellement. On remarque aussi que la coagulation brownienne s'installe au delà de 200 secondes et ceci est vérifié par la linéarité des graphiques de $1/N(t)$ en fonction du temps, tel qu'illustré à la figure 37.

La dimension des floccs formés lorsque le PASS est utilisé comme coagulant est supérieure à celle des floccs formés avec l'alun ou le PAC. Cette caractéristique confère au PASS un avantage lors de son utilisation. Elle est liée directement à la nature du coagulant lui-même.

Il faut remarquer que le PASS et l'alun sont constitués en partie de sulfate favorable à la floculation, donc à la formation de floccs gros, alors que le PAC, qui contient des chlorures, a tendance à développer un grand nombre de floccs de petite taille plus difficilement décantables.

5.2.1 Influence des électrolytes

Les paramètres qui peuvent influencer la croissance des floccs et le mécanisme d'interaction d'un contaminant vis-à-vis un coagulant ou une surface solide sont principalement le pH, la force ionique et l'affinité de complexation. Il faut noter que le précipité d' $\text{Al}(\text{OH})_3$ a son potentiel isoélectrique proche de 9. À des valeurs de pH inférieures, comme dans notre cas, la charge de surface est positive, il est ainsi possible pour les anions de s'adsorber sur la surface.

De façon générale, on remarque que quelque soit le coagulant, lorsque la concentration d'électrolytes augmente, le diamètre moyen des floccs diminue. Il semble ainsi que la présence d'électrolytes inhibe la croissance des floccs. C'est probablement la variation de la force ionique qui est à l'origine de cet effet. L'augmentation de la force ionique implique une compression de la couche diffuse et, ainsi, une diminution de la distance d'approche; de là, moins d'énergie serait nécessaire pour coaguler les particules, et ceci favoriserait une forte nucléation.

Il faut remarquer aussi que lorsqu'on est en présence d'anions fortement coordonnés, moins d'ions hydroxydes seraient requis pour précipiter l'aluminium; ces anions vont neutraliser une partie de la charge de l'ion aluminium et occuperont les sites que devaient occuper les ions hydroxydes. L'affinité relative des ligands pour $\text{Al}(\text{OH})_3$ est bien connue; les valeurs pour différents ligands sont reportées au tableau 33.

L'effet de l'ion nitrate est basé sur son caractère basique très faible et sur le peu d'affinité qu'il a pour l'aluminium. Selon les valeurs d'énergie d'hydratation des anions compilées au tableau 33, on remarque que l'ion nitrate a une énergie plus basse que l'ion hydroxyde, ce qui lui confère une aptitude moindre à s'entourer de molécules d'eau et à ainsi moins s'adsorber sur la surface. Cependant, eu égard au pH, s'il y a des groupements OH^- sur la couche d'oxyde superficielle, leurs nombres sont tellement faibles qu'ils ne peuvent contrôler le potentiel de surface. Le fait que le diamètre moyen du floc diminue lorsque la concentration de nitrate augmente peut aussi être lié à la quantité de contre-ions à adsorber. Cette quantité élevée de contre-ions va empêcher l'atteinte du minimum de van der Waals. Cet effet est plus aigu lorsque les contre-ions sont de valence encore supérieure, ce qui explique en partie le résultat avec les phosphates. Avec des pH acides, on se retrouve dans une situation où la surface est plus positive, ce qui implique un plus grand pouvoir d'adsorption vis-à-vis les anions.

Tableau 33: Constantes de complexation (154) et énergies d'hydratation (155)

Nature	$\text{Ln}K_1$	Rayon (nm)	ΔG (kJ/mol)
F^-	5,28	0,133	-465
OH^-	11,87	0,133	-430
Cl^-	1,48	0,181	-340
Br^-	-0,30	0,196	-315
I^-	1,88	0,220	-275
NO_3^-	1,0	0,179	-300
SCN^-	2,95	0,213	-280
SO_4^{2-}	2,03	0,230	-1080
ClO_4^-		0,250	-430

Dans le cas des chlorures, seuls des essais avec les PASS ont été réalisés. On remarque cependant que l'augmentation de concentration des chlorures a un effet comparable à celle des nitrates. La dimension des flocs formés en présence des chlorures semble nettement supérieure à celle des flocs formés en présence des nitrates. Ceci est cependant dû à des

variations dans les conditions expérimentales, puisque la dimension des floccs témoins (sans ajout de nitrate ou de chlorure) est plus grande pour la série d'expériences avec les chlorures. On peut remarquer que l'affinité des chlorures pour la surface d'hydroxyde d'aluminium est faible, mais légèrement supérieure à celle des nitrates.

Dans le cas des phosphates, on remarque que les valeurs des constantes de vitesse sont élevées et que, en général, elles le sont plus avec le PASS. L'augmentation de la concentration de phosphates a tendance à faire diminuer le coefficient d'efficacité de collisions. Ceci implique une diminution du diamètre moyen des floccs formés et une augmentation du nombre de particules.

Selon les résultats d'une étude portant sur l'adsorption des phosphates sur les floccs d'hydroxydes d'Al (4), les phosphates ont une forte tendance à se complexer avec l'aluminium. Cette complexation permet de réduire la concentration de phosphate dans l'eau. Il est aussi remarqué que le pH final est voisin de 7, ce qui signifie que les espèces de phosphate présentes sont HPO_4^{2-} , H_2PO_4^- . Cette dernière espèce est plus active que l'ion OH^- et peut même le déplacer pour occuper les sites positifs de l'aluminium. De là, la complexation du phosphate au cours de l'hydrolyse rend difficile l'agglomération des floccs, dans la mesure où les répulsions électrostatiques sont importantes.

5.2.2 Influence des contaminants organiques

En général, avec les contaminants organiques, nous observons des effets inverses de ceux observés avec les électrolytes, à savoir que l'augmentation de la concentration en contaminant a tendance à faire augmenter la dimension des floccs.

5.2.2.1 *Acide humique et tensioactif*

À des pH entre 6,5 et 8 et à des concentrations usuelles de coagulant, l'aluminium est presque uniquement sous forme $\text{Al}(\text{OH})_{3s}$ et $\text{Al}(\text{OH})_3^{n+}$. L'enlèvement des acides humiques se fait essentiellement par une complexation non stoechiométrique des acides humiques à la surface chargée de $\text{Al}(\text{OH})_3^{n+}$ et par adsorption des humates d'Al insolubles sur $\text{Al}(\text{OH})_{3s}$, tel que décrit au tableau 1. À pH 7, le mécanisme prépondérant est la complexation non stoechiométrique. Lorsqu'on augmente la concentration d'acide humique, on fait augmenter également la quantité de groupements acides qui sont des chélatants bidentés et qui agissent comme ligands pour $\text{Al}(\text{OH})_3^{n+}$, expliquant ainsi l'augmentation de la taille des floccs formés et, par voie de conséquence, la diminution de leur nombre.

La dimension des floccs en présence de dodécylbenzène sulfonate dépend énormément du pH; elle augmente lorsque le pH diminue. L'adsorption du DBS sur les floccs formés avec le PASS ou l'alun a été étudiée antérieurement par Ibnoussina (144). Selon cette étude, la première région de la courbe d'adsorption est la fixation des molécules de DBS sur la surface; la seconde représente la formation d'hémimicelles. Ainsi, lorsque le pH diminue, le DBS est toujours chargé négativement (c'est un acide fort), et la surface de l'hydroxyde devient plus positive. L'interaction entre le DBS et les floccs augmente, ce qui favorise l'augmentation de taille des floccs.

5.2.2.2 *La lignosulfonate*

Lorsqu'on augmente la concentration de lignosulfonate à concentration de coagulant fixe (5 ppm exprimée en Al), la taille moyenne des floccs formés augmente jusqu'à une valeur limite. Ceci est observé pour l'alun et le PASS; néanmoins, la taille des floccs formés avec le PASS est toujours supérieure à celle des floccs formées avec l'alun. Cette dimension

limite des floccs dépend de la concentration de LSN, mais il semble y avoir un plafonnement aux concentrations élevées. Pour mieux comparer l'efficacité des deux coagulants, nous avons relevé au tableau 30 quelques valeurs tirées des graphes. Il faut remarquer que le pH final est voisin de 7.

On remarque que les coefficients d'efficacité de collision du PASS semblent légèrement supérieurs à ceux de l'alun. L'alun dans l'eau va s'hydrolyser pour produire des espèces hydrolysées monomériques alors que le PASS est un coagulant prépolymérisé et préhydrolysé; cette caractéristique va avantager le PASS dans la mesure où il va flocculer plus vite et former des floccs plus denses par rapport à l'alun. Il faut noter que ces deux coagulants sont à base de sulfate, ce dernier étant réputé favoriser la flocculation.

Les études cinétiques réalisées en fonction de la masse molaire montrent que la dimension des floccs diminue pour les fractions de faible masse. Ceci est particulièrement bien illustré par les résultats présentés à la figure 49, où nous avons fixé la concentration de contaminant à 0,03g solide/l, et celle du coagulant, à 5 ppm en Al. Cette remarque s'applique à l'ensemble des coagulants que nous avons utilisés (alun, PASS et PAC). Il apparaît que, pour les polymères de haute masse molaire, la possibilité de former des ponts entre les particules fait augmenter la dimension de celles-ci. Aussi, il est possible que lorsque la masse molaire du contaminant est élevée, le mécanisme d'adsorption domine, alors que pour les polymères de faible masse molaire, ce soit le mécanisme de complexation qui domine. Il faut noter que la taille des floccs formés avec les divers coagulants varie dans le sens PASS > alun >> PAC, et que cet ordre est le même que celui de la performance des coagulants pour l'enlèvement de la LSN.

5.2.3 PASS comparé au PAC et au PACSO₄

La nature du coagulant peut avoir un effet important sur la dimension des floccs, comme en témoignent les résultats obtenus pour les différents PAC et PACSi. La différence majeure entre le PAC et le PASS réside d'abord dans la nature du contre-ion et, dans une étude réalisée sur la caractérisation des coagulants (69), il est montré que la dimension des particules PAC sont largement inférieurs à celles du PASS.

Dans le cas du PASS, l'ion sulfate favorise la floculation par pontage. Par contre, dans le cas du PAC, ce dernier est réputé contenir Al_{13} absent dans le PASS. Avec le PACSO₄, on remarque que ce coagulant est à base de sulfate dont le rôle est d'inhiber la formation de Al_{13} et de favoriser la formation de $Al(OH)_3$ insoluble. La taille du PACSO₄ en solution concentrée est plus grande vis à vis de celle du PAC et PACSi.

Il faut remarquer que dans le cas des PAC, les espèces initiales sont Al^{3+} , les oligomères et le polymère $Al_{13}O_4(OH)_{24}^{7+}$ (40,50,107). Sa dilution dans une zone de pH entre 5 et 8, ne modifie pas sa structure et les polymères formés à $pH > 6$ sont constitués principalement de Al_{13} (60). Le PASS va s'hydrolyser en des espèces polynucléaires, cependant, due à la présence des sulfates et des silicates, la formation de Al_{13} est inhibée. Dans ce cas, l'ultime hydrolyse serait la formation d'un hydroxyde amorphe.

CONCLUSION

Les buts que nous nous étions fixé au début de ce travail étaient d'étudier le comportement d'une nouvelle famille de coagulants dans l'enlèvement de la lignosulfonate, et de tenter d'élucider les mécanismes principaux qui sous-tendent cette élimination. Cette dernière dépend à la fois de la nature du contaminant, de celle du coagulant et des caractéristiques du milieu.

La nature du coagulant est un paramètre essentiel. Ainsi, les composés d'aluminium partiellement neutralisés ont des avantages substantiels par rapport à l'alun. Ils sont prépolymérisés et partiellement hydrolysés. Leur usage dans le traitement de l'eau augmente la performance de traitement à cause de leur pouvoir complexant et floculant, et nécessite moins d'alcalinité pour compléter l'hydrolyse, ce qui épargne l'ajustement de pH.

La performance d'un traitement d'eau dépend aussi de la nature du contaminant. Pour mieux cerner cet aspect, nous avons caractérisé la lignosulfonate, et ses fractions obtenues par ultrafiltration, par les techniques physico-chimiques d'usage telles l'IR, l'UV, la RMN, l'ATG, l'analyse élémentaire et l'ultrafiltration. L'interaction de la lignosulfonate avec les divers coagulants a été étudiée de deux façons soit sur flocs d'hydroxyde formés *in situ* et sur flocs préformés d'hydroxyde.

La lignosulfonate s'adsorbe sur la surface des particules d'hydroxyde d'aluminium et en modifie les propriétés. L'adsorption de la lignosulfonate dépend beaucoup de l'état électrique de la surface du substrat: lorsque celle-ci est positive, l'affinité de la lignosulfonate, chargée négativement en solution aqueuse, est plus grande. Comme la charge de surface de l'hydroxyde varie avec le pH du milieu, les propriétés d'adsorption de la lignosulfonate dépendront conséquemment de ce paramètre. L'adsorption sera plus

importante dans la région de pH inférieur au pH isoélectrique, car c'est dans cette région que la surface est chargée positivement. En milieu alcalin, la surface de l'hydroxyde d'aluminium et celle du polymère sont de même charge (négative), et l'adsorption y est plus faible. La masse molaire du polymère joue un grand rôle dans l'adsorption: sur floccs formés *in situ*, les fractions de masse molaire élevée sont beaucoup plus adsorbées que les fractions de masse molaire inférieure à 1kD.

L'ajout de coagulant à une solution dont le pH est ajusté à 7 et qui contient déjà de la lignosulfonate donne lieu à un enlèvement plus efficace de cette dernière que lorsque les deux réactifs sont inversés. L'enlèvement augmente lorsque l'activité de la lignosulfonate augmente. On peut croire à un effet de compétition entre la lignosulfonate et l'ion hydroxyle pour l'ion métallique au cours de son hydrolyse. Il est possible que l'enlèvement plus efficace de la lignosulfonate soit dû aussi à une plus grande quantité d'hydroxyde exposée à la lignosulfonate, en comparaison au cas où les floccs sont préformés. Les hydroxydes situés à l'intérieur des floccs préformés sont moins exposés à la solution et par conséquent à la lignosulfonate.

L'adsorption de la lignosulfonate au cours de l'hydrolyse rend difficile la formation des floccs à cause du fait que la quantité d'ions OH⁻ liés est insuffisante pour permettre le pontage inter-hydroxyde. Les résultats obtenus sur les floccs préformés confirment ceux obtenus sur les floccs formés *in situ*, à savoir que la lignosulfonate s'adsorbe de façon comparable sur les floccs formés par l'hydrolyse de l'alun ou du PASS. On remarque que la capacité d'adsorption des floccs préformés est de beaucoup inférieure à celle des floccs formés *in situ*. Ainsi, probablement, en absence de lignosulfonate, la croissance des floccs peut se faire facilement, ce qui a pour effet de diminuer la surface spécifique.

L'enlèvement de la lignosulfonate peut s'expliquer par la formation d'une liaison Al-O-LSN. Ce mécanisme, proposé à partir des valeurs issues des paramètres de régression des

isothermes de Langmuir, permet d'expliquer l'adsorption de la LSN sur les floccs *in situ* et préformés, et ce, eu égard à la taille (PASS, PAC), à l'énergie libre, à la quantité maximale adsorbée ainsi qu'à la masse molaire de LSN.

Le Coulter s'est avéré un outil très efficace pour suivre le processus de floculation dans les premiers instants de formation des floccs. Lors des essais d'hydrolyse et de floculation, l'évolution du diamètre moyen et du nombre de particules évoluent suivant les prédictions de Smoluchowski.

L'application du Coulter dans des essais adaptés avec différentes concentrations d'électrolytes fait ressortir que pour l'ensemble des contaminants retenus, les nitrates et les chlorures, eu égard à leur caractère basique faible par rapport à l'ion hydroxyde, sont facilement déplacés par l'ion OH^- . L'effet des phosphates est plus aigu par rapport aux nitrates à cause de la valence supérieure; ils ont tendance à freiner la cinétique de croissance des floccs. L'acide humique semble produire l'effet inverse. L'adsorption de l'acide humique est plutôt causée par les groupements phénoliques et hydroxyles constituant l'acide humique; en augmentant la concentration de cette dernière, on augmente la concentration des groupements responsables de l'adsorption. Avec le dodécylbenzène sulfonate de sodium, nous avons confirmé le fait que lorsque le pH diminue, la taille moyenne des floccs formés augmente.

L'application du Coulter dans le cas de l'étude du contaminant d'intérêt, à savoir la lignosulfonate et ses fractions, a permis de mettre en relation les résultats d'adsorption et de croissance des floccs, à savoir que pour un même pH, lorsqu'on augmente la masse molaire du contaminant, l'adsorption augmente, ce qui se traduit par une augmentation de la taille moyenne des floccs.

BIBLIOGRAPHIE

1. J.O'M. BOCKRIS, M.A.V. DEVANATHAN et K. MULLER. Proc. Roy. Soc. London, A274, 55 (1963).
2. D.M. MOHILNER, *Dans* Electroanalytical chemistry, vol. 1. *Édité par* A.J. BARD, 1966, p. 241.
3. A. FRUMKIN, N. POYANOVSKAYA et N. GRIGIRYEV. Electrochim. Acta, 10, 793 (1965).
4. J.-P. BOISVERT. Mémoire de maîtrise. Université de Sherbrooke, Québec (1993).
5. F. EDELINE. L'épuration physico-chimique des eaux, théorie et technologie. Cebedoc, Liège, 1985, p. 121.
6. E.J.W. VERWEY et J.T.G. OVERBEEK. Theory of the stability of lyophobic colloids, Elsevier, Amsterdam, 1948, 205 pages.
7. T. SATO et S. KOHNOSU. J. Colloid Interface Sci., 143, 434 (1991).
8. M.H. ERNST. *Dans* Fundamental problems in statistical mechanics, vol. VI. *Édité par* E.G.D. Cohen, North Holland Publishing Company, Amsterdam, 1985, p. 329.
9. R.C. KLIMPEL et R. HOGG. Colloids Surf., 55, 279 (1991).
10. N. FUCHS. Z. Physik, 89, 736 (1934).
11. D.D. FULLER. Theory and practice of lubrication for engineers. John Wiley and sons, New York, 1956, chap. 3.
12. E.P. HONIG, G.P. ROEBERSEN et P.H. WIERSEMA. J. Colloid Interface Sci., 36, 97 (1971).
13. G.K. BATCHELOR. J. Fluid Mech., 74, 1 (1976).
14. J.K. KLAHN, W.G.M. AGTEROF, F. VAN VOORST VADER, R.D. GROOT et F. GROENEWEG. Colloids Surf., 65, 151 (1992).
15. Y.G. WANG et C.S. WEN. J. Fluid Mech., 214, 599 (1990).

16. J. LI, T. O'HAGAN et J.M. MacLEOD. *Can. J. Chem. Eng.*, **74**, 110 (1996).
17. D.L. SWIFT et S.K. FRIEDLANDER. *J. Colloid Sci.*, **19**, 621 (1964).
18. K. HIGASHITANI, S. MIYAFUSA, T. MATSUDA et Y. MATSUNO. *J. Colloid Interface Sci.*, **77**, 21 (1980).
19. J. GREGORY. *Flocculation*. Elsevier, Amsterdam, 1986, chap. 4.
20. P.G. SAFFMAN et J.S. TURNER. *J. Fluid Mech.*, **1**, 16 (1956).
21. R. ZSIGMONDY. *Z. Phys. Chem. (Leipzig)*, **92**, 600 (1917).
22. H.R. KRUYT et A.E. VAN ARKEL. *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas*, **39**, 656 (1920).
23. P. TUORILLA. *Kolloidchem. Beih.*, **22**, 191 (1926).
24. G.R. ZEICHNER et W.R. SCHOWALTER. *AIChE J.*, **23**, 243 (1977).
25. J. JUN. *Colloid Polym. Sci.*, **273**, 175 (1995).
26. J.H. SCHENKEL et J.A. KITCHENER. *Trans. Faraday Soc.*, **56**, 161 (1960).
27. A. KOTERA, K. FURUSUSAWA et Y. KUDO. *Kolloid Z.Z. Polym.*, **240**, 837 (1970).
28. A.G. COLLIN, L.R. BARKER et M.R. FARVARDIN. *Résumés des communications, Toxic hazard wastes conference*, 583 (1986).
29. W. RUDZINSKY, R. CHARMAS, S. PARTYKA et A. FOISSY. *New J. Chem.*, **15**, 327 (1991).
30. S.D. FAUST et O.M. ALY. *Adsorption processes for water treatment*, Butterworth Publishers, USA, 1987, 509 pages.
31. S. BRUNAUER, L.S. DEMING, W.E. DEMING et E. TELLER. *J. Am. Chem. Soc.*, **62**, 1723 (1940).
32. I.B. PETKANCHIN, K.D. STREB et H. SONNTAG. *Colloids Surf.*, **50**, 189 (1990).

33. E.A. BARRINGER, B.E. NORRITCH et T.A. RING. *J. Colloid Interface Sci.*, *100*, 584 (1984)
34. T.O. KAYODE et J. GREGORY. *Water. Res.*, *22*, 85 (1988).
35. *Dans Particle-size analysis. Édité par* N.G. STANLEY-WOOD et R.W. LINES, Royal Soc. Chem., Cambridge, 1992.
36. W.H. COULTER. US Patent N° 2 656 508 (1953).
37. C.F. BAES Jr et R.E. MESMER. *The hydrolysis of cations*. John Wiley, New York, 1973, pp. 112-123.
38. B. BATCHELOR, J.B. McEWEEEN et P. ROBERTA. *Environ. Sci. Technol.*, *20*, 891 (1986).
39. J. BUFFLE, P. DELADOEY et W. HAERRI. *Anal. Chim. Acta*, *101*, 339 (1978).
40. N. PARTHASARATHY et J. BUFFLE. *Water. Res.*, *19*, 25 (1985).
41. W.J. SNODGRASS, M.M. CLARK et C.R. O'MÉLIA. *Water Res.*, *18*, 479 (1984).
42. T.R. HUNDT et C.R. O'MÉLIA. *J. - Am. Water Works Assoc.*, 176 (1988).
43. C. JOLICOEUR et D. HAASE. *Sci. Tech. Eau*, *22*, 31 (1989).
44. *Dans A dictionary of mining mineral and related terms. Édité par* P.W. TRUSH and the staff of the Bureau of Mines, Washington, 1968.
45. R.J. STOL, A.K. VAN HELDEN et P.L. DE BRYUN. *J. Colloid Interface Sci.*, *57*, 115 (1976).
46. R.L. KERCKAERT. *Trib. Cebedeau*, *36*, 345 (1983).
47. G. TCHOBANOGLIOUS et E.D. SCHROEDER. *Dans Water quality*. Addison Wesley, Massachusetts, 1987, pp. 485-577.
48. H.W. GEHM et J.I. BREGMAN. *Handbook of water ressources and pollution control*. Van Nostrand Reinhold Company, New York, 1976, chap. 3.

49. Z.K. CHOWDHURY, G.L. AMY et R.C. BALES. Environ. Sci. Technol., 25, 1766 (1991).
50. J.Y. BOTTERO, J.E. POIRIER et F. FIESSINGER. Prog. Water Technol., 12, 601 (1980).
51. H. DE HEK, R.J. STOL et P.L. BRUYN. J. Colloid Interface Sci., 64, 72 (1978).
52. W.V. RAUSCH, D. BALE. J. Chem. Phys., 40, 3391 (1964).
53. F. FIESSINGER, J.Y. BOTTERO et P. THEBAULT. Résumés des communications, Practical theory flocculation processes, 27 (1981).
54. B.A. DEMPSEY, R.M. GANHO et C.R. O'MÉLIA. J.-Am. Water Works Assoc., 76, 141 (1984).
55. J.D. HEM et C.E. ROBERSON. Dans Chemical modeling of aqueous systems II. ACS Symposium Series 416. Édité par D.C. Melchior and R.L. Bassett, 1990, chap. 33.
56. X. MEN, B.A. DEMPSEY et J. PILE. Résumé des communications, National Conf. of Am. Water Works Assoc., Orlando, 1 (1988).
57. P.L. BROWN, R.N. SYLVA, G.E. BATLEY et J.ELLIS. J. Chem. Soc. Dalton Trans., 1967 (1985).
58. M. TARDAT-HENRY. Sci. Tech. Eau, 22, 297 (1989).
59. J. DOUSMA et P.L. DE BRUYN. J. Colloid Interface Sci., 56, 527 (1976).
60. H. RATNAWEERA, J. FETTING et H. ODEGAARD. Résumés des communications, 5^e symposium international Gothenberg, Nice, Italie, 3 (1992).
61. A.B. GANCY et C.A. WAMSER. U.S. Patent 4284611 (1981).
62. L. LIJKLEMA. Environ. Sci. Technol., 14, 537 (1980).
63. A. DE PAEPE, A. MONTIEL, P. LEROY et B. WELTE. J. Fr. Hydrol., 3, 285 (1981).

64. J.Y. BOTTERO, D. TCHOUBAR, J.M. CASES, J.J. FRIPAT et F. FIESSINGER. Résumés des communications, Interfacial phenomena in biotechnology and materials, 459 (1988).
65. J.Y. BOTTERO et F. FIESSINGER. Nord. Pulp. Pap. Res. J., 4, 81 (1989).
66. J.L. BERSILLON, P.H. HSU et F. FIESSINGER. Soil Sci. Soc. Am. J., 44, 630 (1980).
67. T. SZALAY, J. HORVATH et G. NADASDY. Acta Chim. Hung., 126, 225 (1989).
68. J. BUFFLE, W. PARTHASARATHY et W. HAERDI. Water Res., 19, 7 (1985).
69. J.-P. BOISVERT. Thèse de Doctorat, Université de Sherbrooke, Québec (1996).
70. R.W. SMITH et J.D. HEM. Dans USGS Water Supply Paper 1827-D. GPO, Washington, D.C., 1972.
71. R.C. TURNER. Can. J. Chem., 47, 2521 (1969).
72. F.H. RAINWATER et L. THATCHER. Dans USGS Water Supply Paper, 1960, p. 1454.
73. J.W. AKITT et A. FARTHING. J. Magn. Reson., 32, 345 (1978).
74. J.Y. BOTTERO, J.M. CASES, F. FIESSINGER et J.E. POIRIER. J. Phys. Chem., 84, 2933 (1980).
75. P.L. BROWN et R.N. SYLVA. J. Chem. Soc. Dalton Trans., 1967 (1985).
76. M. VENTURINI et G. BERTHON. J. Chem. Soc. Dalton Trans., 1145 (1987).
77. S.M. BRADLEY, R.A. KYDD et R.F. HOWE. J. Colloid Interface Sci., 159, 405 (1993).
78. H.G. MÖGEL, P. BRAND et T. ANGERMANN. Prog. Colloid Polym. Sci., 97, 93 (1994).
79. A. AMIRTHARAJAH et K.M. MILLS. J.-Am. Water Works Assoc., 74, 210 (1982).

80. R.F. PACKHAM. J. Colloid Sci., 20, 81 (1965).
81. R.D. LETTERMAN, M. TABATABAIE et R.S. AMES Jr. J.-Am. Water Works Assoc., 71, 467 (1979).
82. R.D. LETTERMAN et S.G. VANDERBROOK. Water Res., 17, 195 (1983).
83. E. RAKOTONARIVO, C. TONDRE, J.Y. BOTTERO et J. MALLEVILLE. Water Res., 23, 1137 (1989).
84. M.R. JEKEL. Water Res., 20, 17, 1535 (1986).
85. B.A. DEMPSEY, H. SHEU, T.M.T. AHMED et J. MENTINK. J.- Am. Water Works Assoc., 77, 74 (1985).
86. M.R. WIESNER et P. MAZOUNIE. J.-Am. Water Works Assoc., 81, 80 (1989).
87. P.A. CHADICK et G.L. AMY. Environ. Technol. Lett., 8, 261 (1987).
88. P. THEBAULT, J.M. CASES et F. FIESSINGER. Water Res., 15, 183 (1979).
89. M. MAZET, L. ANGBO et B. SERPAUD. Water Res., 24, 1509 (1990).
90. J.C.J. KUO et G.L. AMY. Water Res., 22, 863 (1988).
91. J.C.J. KUO, G.L. AMY et C.W. BRYANT. Water Res., 22, 853 (1988).
92. M.S. NASR et D.G. MACDONALD. Can. J. Chem. Eng., 56, 87 (1978).
93. S.G. DICK, D.W. FUERSTENAU et T.W. HEALY. J. Colloid Interface Sci., 37, 595 (1971).
94. T. WAKAMATSU et D.W. FUERSTENAU. *Dans* Adsorption from aqueous solution. *Édité par* W.J. WEBER et J.R. MATIJEVIC. Amer. Chem. Soc., 1968, p. 61.
95. B. TAMAMUSHI et K. TAMAKI. Proc. 2nd International. Conference on Surface Activity, London, 3, 449 (1957).
96. P.L. DEBRUYN. Trans. AIME, 202, 291 (1955).
97. H.H. YEH et M.M. GHOSH. J.-Am. Water Works Assoc., 73, 211 (1981).

98. R.F. PACKHAM. J. Colloid Sci., 20, 81 (1965).
99. P.C. HIEMENZ. *Dans Principles of colloid and surface chemistry. Édité par J.J Langowsky.* Marcel Dekker, New York, 1977, 516 pages.
100. E. DIAMADOPOULOS et A. BENEDEK. J.-Water Pollut. Control Fed., 56, 1165 (1984).
101. G.P. HANNA Jr et A.J. RUBIN. J. Colloid Interface Sci., 62, 315 (1970).
102. T. GOLDSMITH et A.J. RUBIN. Sep. Sci. Technol., 23, 2269 (1988).
103. P.H. HSU. Water Res., 9, 1155 (1975).
104. J.-P. BOISVERT, T.C. TO , A. BERRAK et C. JOLICOEUR. Water. Res., 31, 1939 (1997).
105. P.H. HSU. Water Res., 10, 903 (1976).
106. R.H. KENNEDY et G.D. COOKE. Water Resour. Bulletin, 18, 389 (1982).
107. J.W. AKITT et A. FARTHING. J. Chem. Soc. Dalton Trans, 12, 1609-1614 (1981).
108. C. O'MÉLIA. Papier présenté à la conférence AEEP Fundam. Res. Direct. Environ. Eng., Arlington, Texas (1988).
109. E. RAKOTONARIVO, J.Y. BOTTERO, J.M. CASES et A. LEPRINCE. Colloids Surf., 16, 153 (1985).
110. G.G. GROSS. Recent advances in the chemistry and biochemistry of lignin. *Dans Biochemistry of plant phenolics. Recent advances. in phytochemistry, vol. 12. Édité par T. Swain., J.B. Harborne et C.F. Van Sumere, Plenum Press, New York, 1989, pp. 177-220.*
111. S.L.H. CHAN, G.J. BAKER et J.M. BEECKMANS. Powder Technol., 13, 223 (1976).
112. D.A.I. GORING. Pure Appl. Chem., 5, 233 (1962).
113. S. KAWAMURA, G.P. HANNA Jr et D.S. SHUNATE. J.-Am. Water Works Assoc., 59, 1003 (1967).

114. J.S. MOTHERSHEAD et D.W. GLENNIE. *Tappi*, 47, 519 (1964).
115. D. FENGEL et G. WEGNER. *Dans* Wood chemistry ultrastructure reactions. *Édité par* W. DEG. DE GRUYTER, Berlin, New York, 1984.
116. F.E. BRAUNS et D.A. BRAUNS. The chemistry of lignin. Supplement volume. Academic Press, New York, 1960.
117. W.G. GLASSER et C.A. BARNETT. *Tappi*, 62, 101 (1979).
118. R.V. LAUZON et M.H. HOFF. *Oil Gas J.*, 79, 4 (1981).
119. P. LUNER et U. KEMPF. *Tappi*, 53, 2069 (1970).
120. A. BLEIER et E. MATIJEVIC. *J. Trans. Faraday Soc.*, 74, 1346 (1978).
121. J. LEBEL, B. BERGROTH, P.STENIUS et B.STENLUND. *Pap. Puu*, 56, 463 (1974).
122. T.F. TADROS. Advances in pesticides sciences plenary and symposium papers presented at the 4th meeting, 3 (1978).
123. S.L.H. CHAN, C.G.J. BAKER et J.M. BEECKMANS. *Powder Technol.*, 13, 223 (1976).
124. AMICON Laboratory Products Catalog (1992).
125. A.K. ARNOLD-SMITH, R.M. CHRISTIE et C. JOLICOEUR. Résumé des communications, International Gothenburg Symposium on Chemical Treatment, Nice, France (1992).
126. M. CHERYAN. Ultrafiltration handbook, Technomic Publishing Company, 1986, 375 pages.
127. Normes ASTM - Coagulation-floculation jar-test of water, *designation D 2035-80*.
128. *Dans* Reference Manual. Coulter Multisizer II, Coulter Electronics Limited. Northwell Drive, Luton, Bedfordshire, LU3 3RH, England, 1983.
129. A. BERRAK. Mémoire de maîtrise, Université de Sherbrooke, Québec (1992).
130. K. VENO et K. KINA. *J. Chem.*, 62, 627 (1985).

131. H. TANAKA et Y. SAKAMOTO. J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem., *31*, 2687 (1993).
132. D.J. THE. Light Metals, 119 (1980).
133. H.L WATTS, D.W. UTLEY. Anal. Chem., *28*, 1735 (1956).
134. B.K.G. THENG. Formation and properties of clay-polymer complexes. Elsevier Scientific Publishing Company, 1979, 362 pages.
135. W. STUM et C.R. O'MÉLIA. J.-Am. Water Works Assoc., *60*, 514 (1968).
136. D.W. FUERSTENEAU. The adsorption of surfactants at solid-water interfaces, chap.4.
137. A.P. BLACK et R.F. CHRISTMAN. J.-Am. Water Works Assoc., *55*, 897 (1963).
138. E.S. HALL et R.F. PACKHAM. J.-Am. Water Works Assoc., *57*, 1149 (1965).
139. P.J. ANDERSEN, A. KUMAR, D.M. ROY et D. WOLFE-CONFER. Cem. Concr. Res., *16*, 255 (1986).
140. J.E. SINGLEY, F.BIRKNER, C.L. CHEN, J.M. COHEN et W.J. WEBER. J.-Am. Water Works Assoc., Committee Report, *63*, 99 (1971).
141. T. HASEGAWA, K. HASHIMOTO, T. ONITSUKA, K. GOTO et N. TAMBO. Water. Sci. Technol., *23*, 1713 (1992).
142. C.T. DRISCOLL et R.D. LETTERMAN. J. Environ. Eng., *114*, 21 (1988).
143. J.M. MONTGOMERY. Water treatment, principles and design. Wiley Interscience Publication, New York, 1985, 696.
144. M. IBNOUSSINA. Mémoire de maîtrise, Université de Sherbrooke, Québec (1995).
145. H.N. STEIN. J. Colloid Interface Sci., *28*, 203 (1968).
146. P.-C. NKINAMUBANZI. Thèse de doctorat, Université de Sherbrooke, Québec (1993).

147. B.C. BONCHAMP, H.A. VAN DER SCHEE et J. LYKLEMA. *Croat. Chem. Acta*, 56, 4, 695 (1983).
148. J.F. COYNE, M.S. WAINWRIGHT, N.W. CANT et S.C. GROCOTT. *Dans Lights metals. Édité par U. Mannweiler*, 1994, p. 39.
149. A. VANLIERDE. *Int. J. Miner.Process.*, 1, 81 (1974).
150. V.K. LAMER et T.W. HEALY. *J. Phys.Chem.*, 67, 2417 (1965).
151. J.L. GORDON et S.C. MASON. *Can. J. Chem.*, 33, 1477 (1955).
152. R.D. NEILSON Jr. *Dispersing powders in liquids*. Elsevier, New York, 1988.
153. C. EXLEY et J.D. BIRCHALL. *Polyhedron*, 12, 1007 (1993).
154. *Dans Lange's Handbook of Chemistry. Édité par J.A. DEAN*, 12th ed., McGraw Hill, New York, 1979.
155. Y. MARCUS. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 87, 2995 (1991).
156. E. LEFEBVRE et B. LEGUBE. *Water Res.*, 24, 591 (1990).
157. J.N. ISRAELACHVILI et G.E. ADAMS. *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I.*, 74, 975 (1978).
158. V.A. PARSEGIAN, R.P. RAND, N.L. FULLER et D.C. RAU. *Methods Enzymol.*, 127, 400 (1986).
159. R.M. PASHLEY et J.N. ISRAELACHVILI. *J. Colloid Interface Sci.*, 101, 511 (1984).
160. R.M. PASHLEY. *J. Colloid Interface Sci.*, 83, 531 (1981).
161. R. KJELLANDER, S. MARCELJA, R.M. PASHLEY et J.P. QUIRK. *J. Phys. Chem.* 92, 6489 (1988).